

高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃触媒の表面微細構造解析に関する研究

著者	小泉 直人
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/55159

博士學位論文

論文題目 高圧硫化 Co-Mo/Al₂O₃ 触媒の
表面微細構造解析に
関する研究

提出者 東北大学大学院工学研究科

応用化学 専攻

学籍番号 7d 99

氏名 小泉 直人

指 導 教 官	山 田 京 慶 教 授
審 査 委 員 (○印は主査)	○ 山 田 京 慶 教 授 1 西 山 諒 行 教 授 2 宮 本 明 教 授 3 教 授 4 教 授

- 備考(1) 外国人留学生は、国籍を記入すること。
 (2) 履歴事項は、大学入学から年次にしたがって記入すること。
 (3) 博士課程の修了年月日は、学位記授与式年月日を記入すること。

①
博士學位論文

● 高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 触媒の表面微細構造
解析に関する研究

● 東北大学大学院 工学研究科

● 応用化学専攻

小泉 直人

目次

第1章 緒言

1.1 本研究の背景	1
1.2 Coの助触媒効果	5
1.3 硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ の微細構造に関する既往の研究とその問題点	10
1.4 高圧反応条件下におけるキャラクタリゼーションの例	17
—その有用性と限界について—	
1.5 本研究の目的	26
引用文献	28

第2章 Mo K-edge EXAFSによる局所構造解析

2.1 はじめに	31
2.2 実験方法	33
2.2.1 Mo K-edge EXAFS測定	
2.2.2 硫化処理	
2.2.3 触媒	
2.3 結果及び考察	36
2.3.1 高圧硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ のMo K-edge EXAFS	
2.3.2 MoS ₂ 類似構造の形態に及ぼす硫化圧力の影響	
2.3.3 MoS ₂ 類似構造の形態に及ぼす硫化温度の影響	
2.3.4 MoS ₂ 類似構造の形態に及ぼすCo添加の影響	
2.4 本章のまとめ	51
引用文献	52

第3章 吸着NOのDRIFT測定による配位不飽和サイトの解析

3.1 はじめに	54
----------------	----

3.2 実験方法	56
3.2.1 吸着NOのDRIFT測定	
3.2.2 DRIFTスペクトルの演算	
3.2.3 NO吸着量測定	
3.2.4 触媒	
3.3 結果及び考察	65
3.3.1 高圧硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ に吸着したNOのDRIFTスペクトル	
3.3.2 吸着NOのDRIFTスペクトルに及ぼす硫化後の雰囲気及びその圧力の影響	
3.3.3 高圧硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ のNO吸着量	
3.3.4 高圧硫化Mo/Al ₂ O ₃ 及びCo/Al ₂ O ₃ に吸着したNOのDRIFTスペクトル	
3.3.5 単味の触媒との比較による硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ のIRバンドの帰属	
3.4 本章のまとめ	81
引用文献	82

第4章 昇温脱離法によるNOの吸着状態に関する検討

4.1 はじめに	84
4.2 実験方法	86
4.2.1 昇温過程における吸着NOのDRIFT測定	
4.2.2 吸着NOの昇温脱離スペクトルの測定	
4.2.3 触媒	
4.3 結果及び考察	90
4.3.1 室温で測定したDRIFTスペクトルの線形結合による解析	
4.3.2 昇温過程における吸着NOのDRIFTスペクトル	
4.3.3 吸着NOの昇温脱離スペクトル	
4.4 本章のまとめ	105
引用文献	106

第5章	Co-Mo複合サイトの形成とそれに及ぼす硫化圧力の影響	
5.1	はじめに	107
5.2	結果及び考察	109
5.2.1	Mo/Al ₂ O ₃ とCo/Al ₂ O ₃ の物理混合物の配位不飽和サイト	
5.2.2	硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ の配位不飽和サイトの分布に及ぼすCo/Moモル比の影響	
5.2.3	Co-Mo/Al ₂ O ₃ の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響	
5.3	本章のまとめ	124
	引用文献	126
第6章	COをプローブに用いた配位不飽和サイトに関する検討	
6.1	はじめに	127
6.2	実験方法	129
6.2.1	吸着COのDRIFT測定	
6.2.2	触媒	
6.3	結果及び考察	133
6.3.1	高圧硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ に吸着したCOのDRIFTスペクトル	
6.3.2	高圧硫化Mo/Al ₂ O ₃ 及びCo/Al ₂ O ₃ に吸着したCOのDRIFTスペクトル	
6.3.3	硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ に吸着したCOのIRバンドの帰属	
6.3.4	Co-Mo/Al ₂ O ₃ の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響	
6.3.5	高圧硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ の表面微細構造	
6.4	本章のまとめ	153
	引用文献	155
第7章	総括	157
	謝辞	164

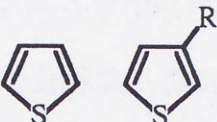
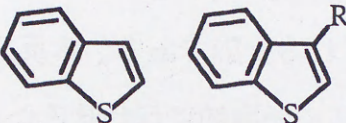
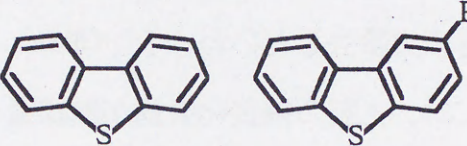
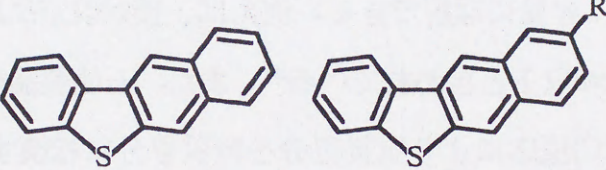
第1章 緒言

1.1 本研究の背景

石油中には硫黄分が0.1~3.0wt%含まれており、それらは表1.1に示すチオール類或いはチオフェン類などの有機硫黄化合物の形で取り込まれている^{1),2)}。このため、石油を蒸留した後の各留分にはそれぞれの沸点に応じた硫黄化合物が含まれている。現在、これらの硫黄化合物を除去するために工業的に行われているのが水素化脱硫(Hydrodesulfurization、以下HDSと略記する)と呼ばれる反応である。本反応は精製所内の他のプロセス、例えば接触改質反応や接触分解反応を効率的に行わせるために不可欠であるだけでなく、燃料油から硫黄化合物等を極力除去したいいわゆる”Clean Fuel”を製造するという重要な役割を持つ。前者に関しては、上記の硫黄化合物が触媒毒となるため、これらを取り除く必要があることは容易に理解できる。例えば、接触改質反応では処理油に含まれる硫黄分の許容濃度は1ppm以下と言われている³⁾。また、石油製品需要の軽質化に対応するため残油接触分解(RFCC)反応により重質留分を軽質留分に転換することが行われており、HDS反応はRFCC反応の前処理プロセスとしても重要視されている。一方、後者に関しては、燃焼時に生成するSO_xが大気汚染物質となるだけでなく、ディーゼルエンジンにおける排気ガス再循環システム(NO_x及びパティキュレート(浮遊粒子状物質)を低減するためのシステム)の機能を低下させる等、主として環境保護の観点からその必要性が指摘されている⁴⁾。

HDS反応は、高温・高圧のH₂存在下でMo系硫化物触媒を用いるものであり、その最大の特徴は有機硫黄化合物の芳香環の水素化、或いは炭素骨格の変化を最小限にして硫黄のみを選択的に取り除く点にある(図1.1)。すなわち、以前は硫酸洗浄法により硫黄化合物そのものを除去することが行われていたが、両者を比較すれば前者で有機硫黄化合物の炭素骨格を燃料として利用できるという利点があることが分かる。さらに、接触改質プロセスの発達に伴い多量のH₂を安価で入手できるようになったことが背景にあり、HDS反応が主流となった。既に述べたように、HDS反応にはClean Fuelを製造するという環境保護の

Table 1.1 Some sulfur-containing compounds in petroleum ^{1),2)}

Compound class	Structures
Thiols	R-SH
Sulfides	R-S-R'
Disulfides	R-S-S-R'
Thiophenes	 etc.
Benzothiophenes	 etc.
Dibenzothiophenes	 etc.
Benzonaphthothiophenes	 etc.

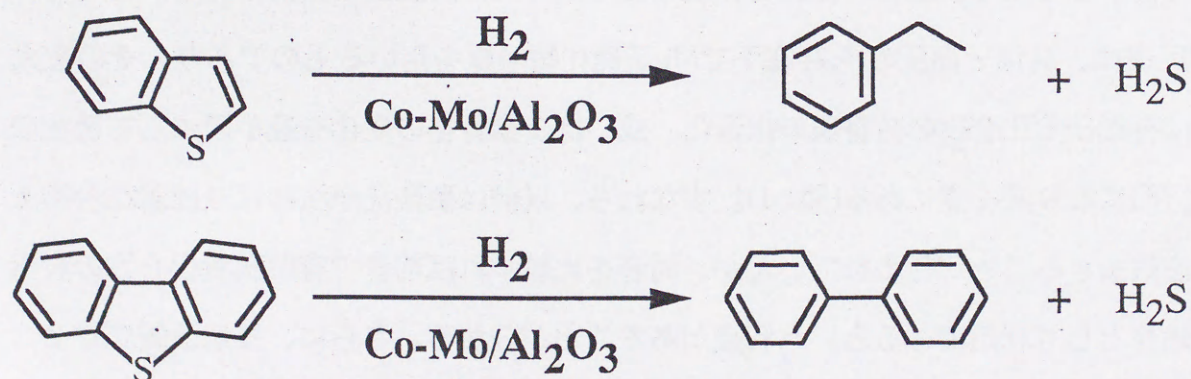


Fig.1.1 Hydrodesulfurization reactions of thiophene type compounds

観点から見て重要な役割があるが、近年の環境破壊の危機的な状況を反映してHDS反応の効率向上が強く要請されている。表1.2に、燃料油に関する主要各国の規制値を示した³⁾。この表には、1993年の時点で既に実施されている規制値、及び1993～2000年までに実施される予定の規制値も示されている。日本に関して言えば、1997年から軽油中の硫黄分を0.2wt%から0.05wt%以下とすることが法令により定められており、このような高度な硫黄分の低減化は深度脱硫と呼ばれている。

深度脱硫に現状の触媒で対応するためには、反応温度及び H_2 圧力を増加させる必要があるが、圧力を増加するためには装置の改造が必要であり、反応温度を増加させると製品の着色を引き起こす。このため、HDS触媒の活性向上が最も有効な深度脱硫対策と考えられており、高活性触媒の開発が望まれている。しかし、深度脱硫に触媒活性の向上だけで対応するとすれば、原料油中の硫黄分を1wt%とした場合、1.7次反応を仮定すると速度定数にして約3倍の活性向上が必要となる。これまでに、このような大幅な活性向上を達成するための明確な指針は得られていない。HDS触媒では活性発現のための重要な効果が経験的に知られており、これらの機構の解明を通して、活性向上のための指針を得ることを狙いとした研究が現在でも精力的に行われている。

Table 1.2 Some present environmental product specifications and likely trends ³⁾

	Present specifications, <1993 (expected future, 1993-2000)				
	Europe	Sweden	Japan	US	California
<i>Gasoline(unleaded)</i>					
Max. S /wt%	0.05-0.1(0.01)	0.1		0.1(0.04)	(0.003)
Max. aromatics /vol%				(25)	(22)
Max. benzene /vol%	5(1-3)			5(1)	5(0.8)
<i>Diesel</i>					
Min. cetane No.	45-50(50)	45-50 ^a	45(50)	40(45)	40(50)
Max. S /wt%	0.2-0.3(0.05)	0.001-0.2	0.2(0.05)	0.3-0.5(0.05)	0.05
Max. aromatics /vol%		5-25			10
<i>Heavy fuel oil(No.6)</i>					
Max. S /wt%	3.5(0.25-1)		(1)	(1)	(1)

^a Lower and higher values represent Class I and Class III diesel, respectively.

1.2 Coの助触媒効果

HDS触媒は、高表面積(150~300m²/g)の γ -Al₂O₃にMoを高分散させたものをベースに、少量のCoが添加されたものであり、調製直後ではMo及びCoは酸化物状態である。本論文では以下、調製直後の触媒をCo-Mo/Al₂O₃と記す。Co-Mo/Al₂O₃はそのままではHDS反応に低活性であり、活性化処理として硫化を施してから反応に用いられる。本節では先ず実際のプロセスを参考にして、活性化及びHDS反応の条件について述べる。図1.2に典型的なHDSプロセスの概略を示した³⁾。反応器は固定床式であり、気-液-固混相のトリクルベッドとして操作される。触媒の活性化(硫化)は、リサイクルガス(図1.2)に硫化剤(CS₂, CH₃SCH₃或いはCH₃SSCH₃)を添加して行うのが一般的である。或いは、触媒に予め有機硫黄化合物を添加しておきこれにH₂を流通させるという手法も採用されている³⁾。いずれにしても、硫化剤或いは有機硫黄化合物は高温のH₂雰囲気中で容易にH₂Sに転化する。硫化の工程が終了した後、原料油とH₂を触媒層に流通させてHDS反応を行う。表1.3に、反応条件の例を示した³⁾。原料油が重質化するに従い反応条件は過酷化するが、反応温度は573~723Kの範囲に、H₂圧力は1.0~15MPaの範囲にあることが分かる。また、この条件は触媒を硫化する際にも同じように適用されている。従って、Co-Mo/Al₂O₃は反応の前に高圧の硫化雰囲気中に曝され、次いで高圧の還元雰囲気中に曝されることになる。

前節では、Co-Mo/Al₂O₃に関してHDS活性発現のための重要な効果が経験的に知られていることを述べた。既に述べた硫化処理効果はその1つであり、もう1つは以下に述べるCoの助触媒効果である。硫化Co-Mo/Al₂O₃の構成成分のHDS活性に注目した場合、硫化Mo/Al₂O₃と比較して硫化Co/Al₂O₃の活性は著しく低い。しかし、MoとCoが共存することによりHDS活性は飛躍的に向上する。同様の効果は、Coの代わりにNiを用いた場合にも発現する。図1.3に、ベンゾチオフェンのHDS反応におけるCo(Ni)の助触媒効果の例を示した(硫化条件: 5%H₂S/H₂, 673K, 1.1MPa、反応条件: H₂, 573K, 5.1MPa)⁵⁾。この条件では2,3-ジヒドロベンゾチオフェン及びエチルベンゼンが生成するが(図1.4)⁶⁾、図1.3はMoの担持量を一定とし、Co(Ni)の添加量を変えた時のエチルベンゼン収率の変化、すなわちHDS活性の変化を示している。この図から、Mo/Al₂O₃に少量のCo(Ni)を添加することで(Co(Ni)/Moモル比: 0.6mol/mol付近)HDS活性が約一桁向上することが分かる。一方、Coや

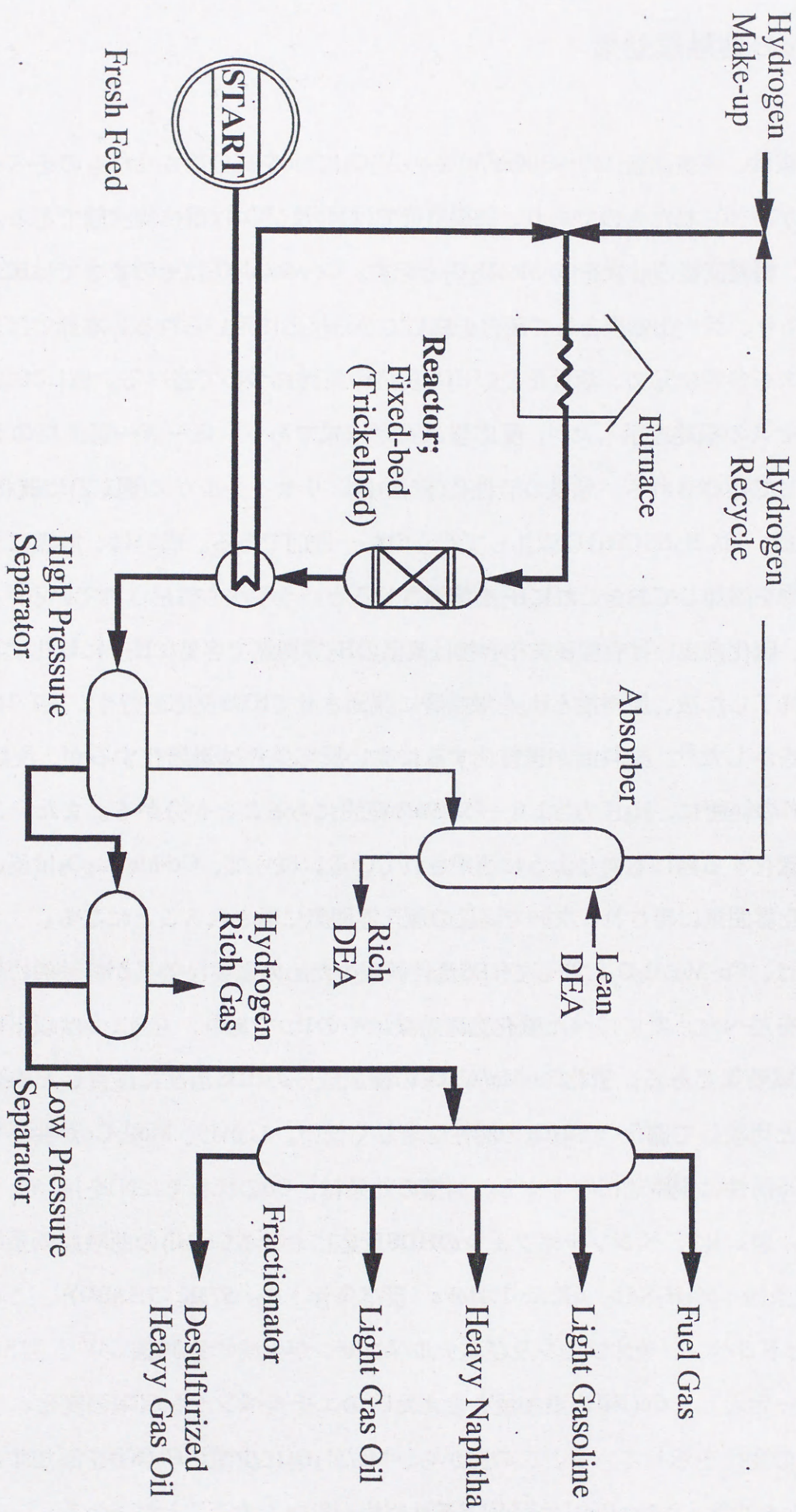


Fig.1.2 Scheme of a typical heavy gas-oil desulfurizer unit³⁾

Table 1.3 Typical process conditions and hydrogen consumption for various hydrotreating process ³⁾

Hydrotreating process	Temperature /°C	Hydrogen partial pressure /atm	LHSV	Hydrogen consumption /Nm ³ m ⁻³
Naphtha	320	10- 20	3-8	2- 10
Kerosine	330	20- 30	2-5	5- 15
Atm. GO	340	25- 40	1.5-4	20- 40
VGO	360	50- 90	1-2	50- 80
ARDS ^a	370-410	80-130	0.2-0.5	100-175
VGO HCR	380-410	90-140	1-2	150-300
Residue HCR	400-440	100-150	0.2-0.5	150-300

^a ARDS: atm residue desulfurization

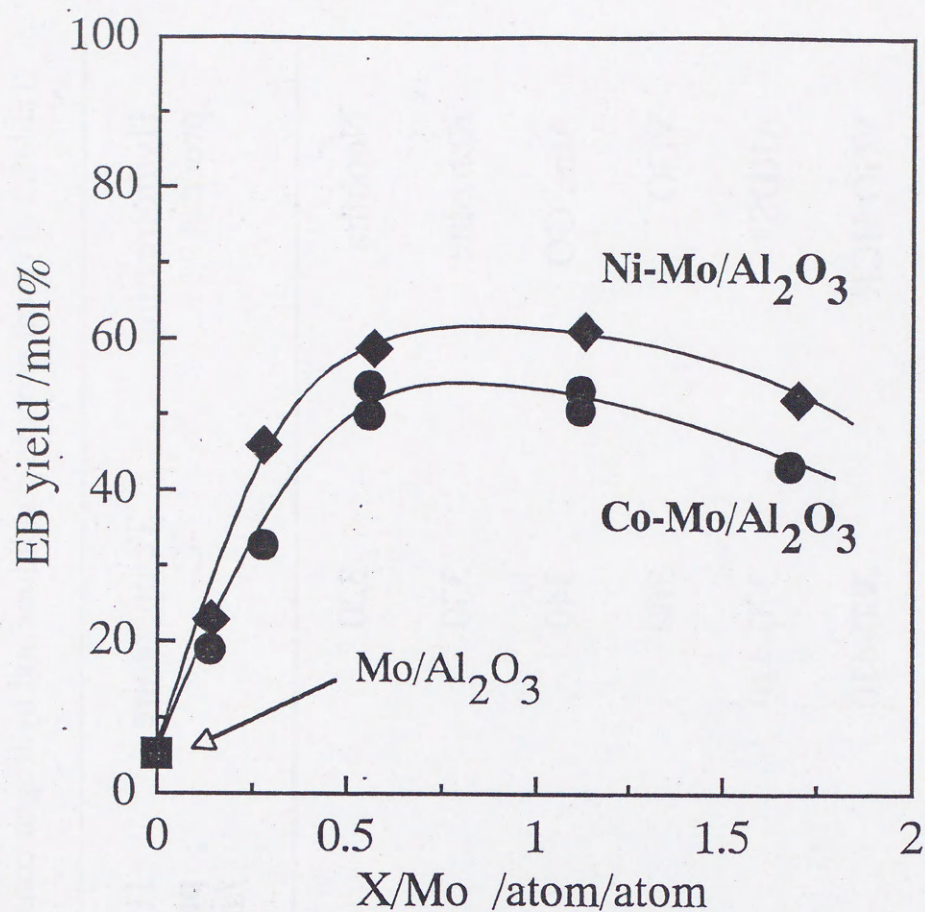


Fig.1.3 Dependency of EB yield on catalyst composition in the stream of H₂⁵⁾

Presulfiding conditions: 5% H₂S/H₂, 673 K, 1.1 MPa

Reaction conditions: Benzothiophene/H₂, 573 K, 5.1 MPa

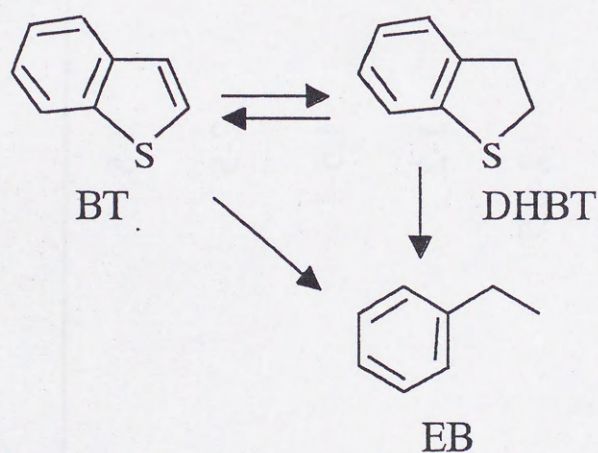


Fig.1.4 Reaction pathways of benzothiophene hydrodesulfurization⁶⁾

BT: Benzothiophene, DHBT: 2,3-Dihydrobenzothiophene, and
EB: Ethylbenzene

Niと同じ第一遷移金属であるFeは明確な助触媒効果を示さない^{5),7)}。

以上に述べた、Coの助触媒効果は硫化Co-Mo/ Al_2O_3 において経験的に良く知られた現象である。しかし、なぜCoの添加によってHDS活性が飛躍的に向上するのか、その機構は現在でも明らかになっていない。深度脱硫に対応するため、現状のHDS触媒の改良或いは新規触媒の開発が社会的な要請としてあることを述べたが、この要請に応えるためにはCoの助触媒効果の機構を解明し、これを触媒調製に反映させていくことが重要と考えられる。この目的のためには、Coの助触媒効果と硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の表面微細構造との関連といった基礎的な知見が不可欠である。このような観点から、次節において硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の表面微細構造に関する従来の研究を概観する。

1.3 硫化Co-Mo/Al₂O₃の微細構造に関する既往の研究とその問題点

硫化Co-Mo/Al₂O₃の(表面)微細構造に関する研究はこれまでに数多く報告されており、それらの解析結果に基づきCoの助触媒効果を説明するためのモデルが提案されている。代表的なモデルとしては、Monolayer model^{8),9)}、Intercalation model^{10),11)}、Contact synergy model^{12),13)}(後にRemote control model^{14),15)}に修正)及びCo-Mo-S model^{16),17)}が挙げられる。

これらのモデルの中で現在有力な候補は、Topsøeらが提案したCo-Mo-S model、及び Delmonらが提案したRemote control modelであると考えられる。前者は、硫化Co-Mo/Al₂O₃にメスバウアー分光法或いはEXAFSといった解析手法を適用した結果を主な根拠とし、Co-Mo-S相という特殊な表面化合物の形成でCoの助触媒効果を説明したモデルである。一方、後者は主に活性試験の結果を根拠とし、反応雰囲気で生成するスピルオーバー水素の効果でCoの助触媒効果を説明したモデルである。このように、両者でCoの助触媒効果に対する考え方が根本的に異なる。本節では、これらのモデルが提案されるに至った経緯を実験事実を基に説明し、本研究では従来の研究の何を問題点とするのかについて述べる。

Co-Mo-S model

Topsøeら¹⁸⁾はまず、Coの配位環境に関する情報を得るため、⁵⁷Coをドープした硫化Co-Mo/Al₂O₃のメスバウアースペクトルを測定した(硫化条件: 2% H₂S/H₂, 600K, 常圧)。その結果、Co₉S₈及びCoAl₂O₄に由来する吸収に加えて、参照物質との比較では帰属することのできないダブルット(四極子分裂: 1.05mm/s、異性体シフト(⁵⁷Fe): 0.33mm/s)が現れることを見出した。彼らはこのダブルットをCoとMoS₂からなる相と推定し、これをCo-Mo-Sと名付けた。さらに、Coの添加に伴うHDS活性の変化(硫化条件: 6% H₂S/H₂, 675K, 常圧、反応条件: チオフェン/H₂, 625K, 常圧)とダブルットの強度変化が良く相関することを示した¹⁹⁾。

Clausenら²⁰⁾はMo周囲の微細構造を明らかにするため、硫化Co-Mo/Al₂O₃のMo K-edge EXAFSを測定し、その解析結果に基づき担体上にMoカチオン4~5個からなるMoS₂微結晶が形成すると推定した。さらに、Topsøeら²¹⁾は吸着NOのIRスペクトルを測定することに

より、Coの配位不飽和サイトがMoの配位不飽和サイトを塞いでいることを示唆する結果を得た。彼らはまた、Coの添加に伴うHDS活性(同上)の変化とCoの配位不飽和サイトに吸着したNOの吸光度の変化が相関することを指摘した。これらの結果に基づき、Co-Mo-S相ではCoがMoS₂微結晶のエッジに位置するとし(図1.5^{16),17)}、このCoがHDS活性サイトの形成に関与すると提案した。その後、Bouwens^{22),23)}らは硫化Co-Mo/CのMo及びCo K-edge EXAFSを測定することによりMoに隣接したCoの存在を示唆し、EXAFSの解析結果に基づきCo-Mo-S相のCoの位置を最適化した。

但し、メスバウアースペクトルに現れるダブレットの解釈に関しては、別の考え方も提案されている。すなわち、SiO₂或いは活性炭を担体に用いた場合にも類似のダブレットが現れることが報告されているが²⁴⁾、van der Kraanら²⁵⁾は硫化Co/C(硫化温度：473K)のメスバウアースペクトルに硫化Co-Mo/C(硫化温度：673K)と同じダブレットが現れることを見出した。さらに、Crajeら²⁶⁾は種々の温度で硫化Co/Cのメスバウアースペクトルを測定することにより、ダブレットに由来するCo種のデバイ温度が硫化Co-Mo/Cのそれと一致することを明らかにした。これに基づき、彼らは両者の触媒でダブレットを示すCoの局所的な配位環境は同じであると推定した。Crajeらの推定は、メスバウアースペクトルに現れるダブレットがある特殊な配位環境にあるCo種に由来し、必ずしもCoとMoの複合硫化物相の形成を示すわけではないことを意味する。

高圧反応条件下におけるCo-Mo-Sの安定性

以上に述べたように、Topsøeらは硫化Co-Mo/Al₂O₃にこれまでに知られていないCoとMoの複合硫化物相が形成することを示し、このものの形成でCoの助触媒効果をはじめて定量的に説明した。しかし、彼らの一連の研究ではHDS反応を常圧で行っており、Co-Mo-Sモデルを高圧反応条件下におけるCoの助触媒効果に適用することの妥当性に関しては明らかではない。

Vrinatら²⁷⁾はこの点に注目し、comaceration¹²⁾及びhomogeneous sulfide precipitation¹⁸⁾法で調製したバルクのCo-Mo複合硫化物(以下、それぞれCo-Mo(CM)及びCo-Mo(HSP)と記す)を高圧のHDS反応(ジベンゾチオフェン/H₂, 530→673K, 2.3MPa)に用いた(なお、Co-Mo(HSP)はCoの助触媒効果を示すこと、またそのメスバウアースペクトルにはCo-Mo-S相と同じダ

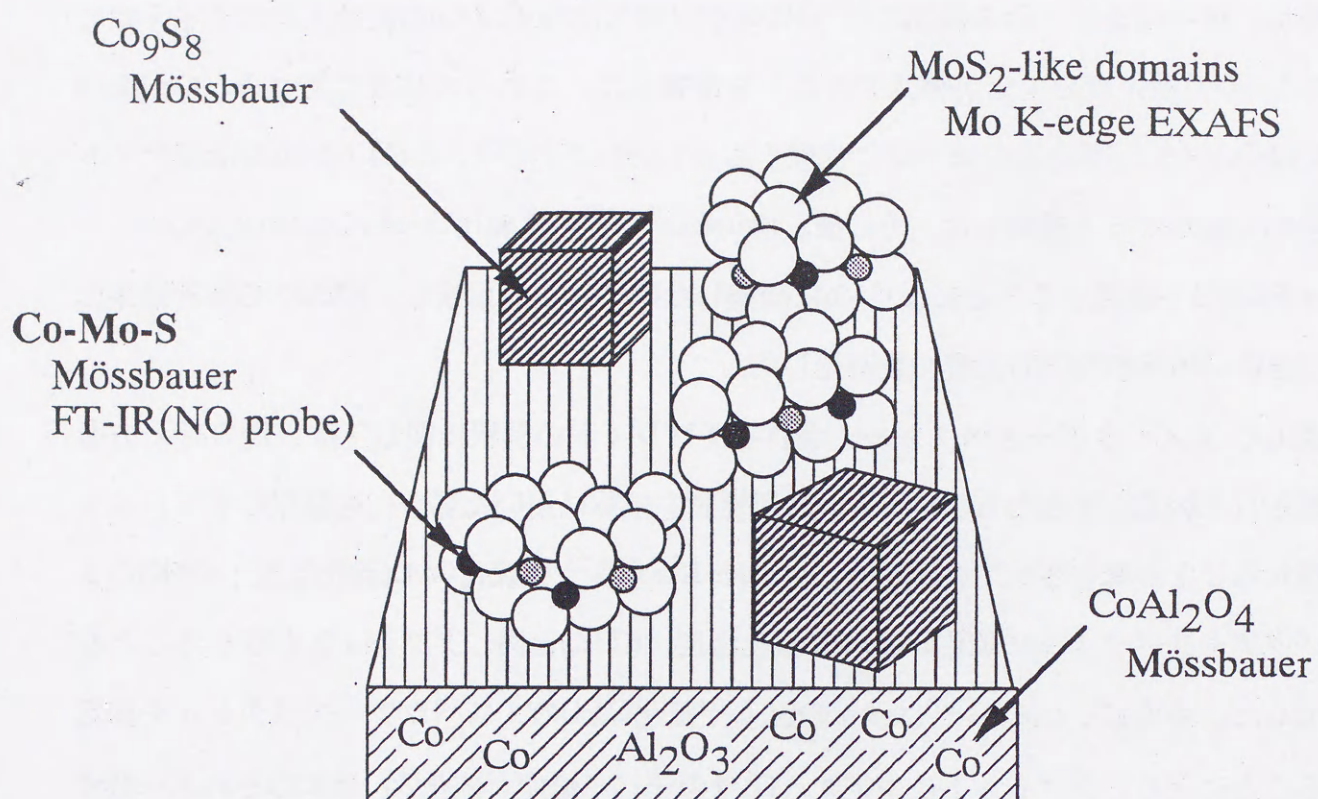


Fig.1.5 Schematic view of different phases present in a typical Co-Mo/Al₂O₃ catalyst^{16),17)}

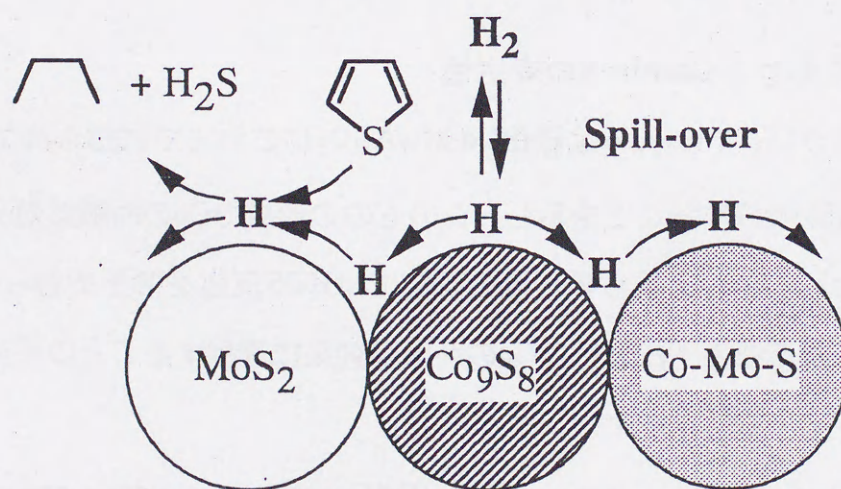


Fig.1.6 Hydrogen spill-over model(remote control model)

ブレット(四極子分裂: 1.03mm/s, 異性体シフト(^{57}Fe): 0.34mm/s)が現れることがTopsøeら¹⁸⁾によって既に報告されていた)。その結果、いずれの反応温度でもCo-Mo(HSP)が高いHDS活性を示すが、Co-Mo(HSP)のHDS活性は反応温度に敏感であり673Kの反応では活性が約1/2に低下することを示した。この結果を受けて、Breysseら²⁸⁾は反応前の試料のメスバウアースペクトルを測定し、Co-Mo-S相に由来するダブルレットの相対強度がCo-Mo(HSP)で強いことを明らかにした。さらに、反応前後の試料のXPスペクトルを測定した結果Co-Mo(HSP)では反応後にCo2p/Mo3d強度比が減少することを見出した²⁹⁾。これらの結果に基づき、Breysseらは厳しい還元雰囲気(673K, 2.3MPa)では、Co-Mo-S相が分解すると推定した。Gobolosら³⁰⁾もCo-Mo(HSP)を還元雰囲気(H_2 , 723K, 0.1MPa—15% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, 723K, 0.1MPa)に曝すことにより、Co-Mo-S相に由来するメスバウアーダブルレットの相対強度が減少することを示し、還元雰囲気ではCo-Mo-S相が分解すると推定した。但し、これらの研究ではメスバウアー及びXPスペクトルがいずれも *ex-situ* で測定されていることに留意する必要がある。

その後、Kasahara⁵⁾はCo-Mo/ Al_2O_3 の活性と構造に及ぼす前処理効果を検討する過程で、硫化(5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, 673K, 1.1MPa)或いは硫化後還元(H_2 , 673K, 1.1MPa)した触媒を高圧のHDS反応(ベンゾチオフェン/ H_2 , 543K, 5.1MPa)に用い、硫化後の還元によりHDS活性が低下することを示した。さらに、硫化(0.1MPa)或いは硫化後還元(0.1MPa)したCo-Mo/ Al_2O_3 の表面微細構造をMo K-edge EXAFS及び吸着NOのDRIFT測定により検討した結果、いずれの場合も MoS_2 微結晶が形成するが、配位不飽和サイトに占めるCoサイトの割合は硫化後の還元により低下することを明らかにした。これらの結果に基づき、Kasaharaは高圧の還元雰囲気ではCo-Mo-S相の一部が分解すると推定した。

以上に述べた研究は、それまで常圧のHDS反応の結果を根拠として提案されたCo-Mo-S modelの普遍性を明確にすることを試みた研究と位置づけることができる。特に、Breysseら及びKasaharaは高圧反応においてもCo-Mo-S相の形成が高いHDS活性の発現と相関すると推定しているが、その一方で高圧の(厳しい)還元雰囲気ではCo-Mo-S相が分解すると推定している。この推定に従えば、高圧のHDS反応におけるCo-Mo-S相の役割は著しく限定され、活性点構造として別のモデルが必要となる。

Remote control model

これまでに、通常のHDS反応条件下ではMo及びCoの安定な硫化物としてそれぞれ MoS_2 及び Co_9S_8 が確認されている。Delmonらは MoS_2 と Co_9S_8 の混合物においてもチオフェンのHDS反応において相互促進効果が現れることに基づき、 MoS_2 と Co_9S_8 の接触部分が活性点であるとするContact synergy model^{12),13)}を提案し、次いでこれを修正したRemote control model^{14),15)}を提案した。後者のモデルではCo-Mo-S modelとの関わりについて言及していることから、本節ではこれについて説明する。

Karrouaら³¹⁾は、 MoS_2 、 Co_9S_8 、Co-Mo(HSP)及びこれらの混合物を高圧条件の反応に用いた(チオフェン/シクロヘキセン/ H_2 , 573K, 3.0MPa)。そして、 Co_9S_8 とCo-Mo(HSP)或いは MoS_2 の混合物のHDS活性はいずれも単独のもののHDS活性の和よりも高いが、 MoS_2 とCo-Mo(HSP)の混合物の活性は両者の活性の和と等しいことを明らかにした。さらに、単独の硫化物のHDS活性の序列は $\text{Co-Mo(HSP)} > \text{MoS}_2 > \text{Co}_9\text{S}_8$ であること、Co-Mo(HSP)のDTAプロファイルはCo-Mo-S相の存在を示唆することを考慮して、混合物におけるHDS活性向上を Co_9S_8 上で生成したスピルオーバー水素が MoS_2 或いはCo-Mo-S相側に移行して活性を高めているためと説明した(図1.6)。このように、Remote control modelは高圧のHDS反応の結果を根拠としており、触媒の構造として MoS_2 と Co_9S_8 だけでCoの助触媒効果を説明することができる。このため、Co-Mo-S modelで指摘された高圧反応条件下における触媒構造の安定性に関する問題点を克服しており、Remote control modelは高圧反応条件下におけるCoの助触媒効果を説明するための代替仮説となりうる。

しかし、このモデルは主に活性試験の結果を根拠としており、反応に用いた試料のキャラクタリゼーションが十分になされていない。このため、上記の混合物の構造をそれぞれ単独の硫化物の構造の和として考えることの妥当性は明らかではない。さらに、反応条件におけるスピルオーバー水素生成の根拠が示されておらず、Coの助触媒効果を定量的に説明するまでには至っていない。これらに加えて、バルクの硫化物を用いた時の結果であり、これを担持触媒に適用することの妥当性が不明確であることも問題点として挙げられる。以上に挙げた問題点を考慮すれば、Remote control modelのCo-Mo-S modelに対する優位性はCo-Mo-S相が高圧の還元雰囲気で不安定であるという推定の妥当性に強く依存すると言える。

Co-Mo-S相の安定性に言及した従来の研究の問題点

以上に述べたように、Co-Mo-S相が高压の還元雰囲気中で不安定であるという従来の推定がCo-Mo-S modelの高压条件のHDS反応への適用を制限しており、Remote control modelを支持する根拠となっている。しかし、Remote control modelにおいても問題点があることは既に述べたとおりである。そこで、本研究では上記の推定の妥当性を検証するため、Co-Mo-S相の安定性に言及した従来の研究の実験手法に注目した。

先ず、Bressyeら及びGobolosらはいずれもバルクの硫化物を用いている。Co-Mo(HSP)と硫化Co-Mo/Al₂O₃との類似点に関しては既に述べたとおりであるが、両者で異なる点も報告されている。すなわち、Gobolosら³⁰⁾はCo-Mo(HSP)のメスバウアースペクトルにCo₉S₈、CoS_{1+x}或いはCo-Mo-S相いずれとも異なるパラメータを有するピークが2組現れることを見出しているが、このようなCoの形成は硫化Co-Mo/Al₂O₃では確認されていない。このため、Co-Mo(HSP)で見出された事実を硫化Co-Mo/Al₂O₃に適用することには疑問の余地がある。この点に加えて、上記の研究ではメスバウアー或いはXPスペクトルが全て*ex-situ*で測定されていることにも留意する必要がある。これらの手法は必ずしも表面に敏感でない上に、*ex-situ*測定で得られたスペクトルから還元雰囲気の影響のみを抽出することは容易ではない。これらの点を考慮すると、Bressyeら或いはGobolosらの用いた実験手法は担持触媒におけるCo-Mo-S相の安定性を検討するためには不十分である。

これに対して、Kasaharaの研究では硫化Co-Mo/Al₂O₃のキャラクタリゼーションを表面に敏感な手法(NOプローブ法)を用いて*in-situ*で試みているため、上記の問題点を克服している。しかし、活性試験における前処理が全て高压で行われているのに対して、キャラクタリゼーションにおける前処理の圧力は全て常圧である。このため、活性試験の結果とキャラクタリゼーションの結果を関連づけることには限界がある。高压反応条件では触媒は先ず高压の硫化雰囲気中に曝されるため、Co-Mo-S相の安定性を検討するためには少なくとも高压硫化Co-Mo/Al₂O₃の*in-situ*キャラクタリゼーションが必要である。しかし、従来の*in-situ*キャラクタリゼーションは全て常圧で硫化したCo-Mo/Al₂O₃を対象としており、高压硫化触媒の(表面)微細構造は明らかとなっていない。

では、高压硫化Co-Mo/Al₂O₃の*in-situ*キャラクタリゼーションには、どのような手法が有効なのであろうか。特に触媒の表面に敏感な手法を用いる必要があるが、この意味で

Kasaharaの用いたNOプローブ法は重要である。本研究ではさらに、これまでに報告されている高圧反応条件下におけるキャラクタリゼーションを参考にして、この点を詳しく検討した。

1.4 高圧反応条件下におけるキャラクタリゼーションの例

—その有用性と限界について—

HDS触媒に限らず、工業的に用いられる触媒は高圧反応雰囲気に曝されることが多い。例えば接触改質反応では0.3~1.0MPa、メタノール合成反応では10~30MPa程度である。これらの触媒の反応条件下における表面微細構造を明らかにするためには、高圧条件で*in-situ*キャラクタリゼーション(以下、高圧キャラクタリゼーションと略記)を行うことが望ましい。しかし、実用触媒は高表面積担体に活性金属を担持して用いることが多く、またその組成も複雑である。特に、担体に担持することで活性金属をクラスターレベルで分散させることができるが、逆に活性金属に関する構造情報を得ることのできる手法が限られてしまう。さらに、これらの手法では構造情報のS/N比を上げるため超高真空を必要とすることが多いため、測定雰囲気の圧力には著しい制約が課せられることになる。また、上記の制約から逃れることができる場合でも構造材、シール材或いは分光法では光学窓材の選定に制約が加わる。特に、高価な測定機器を利用する場合にはこれらの選定に細心の注意を払う必要がある。

このように主として測定技術上の困難さから、高圧キャラクタリゼーションに関する報告は常圧のそれと比較して著しく少なく、また散発的になされているのが現状である。しかし、それらの研究ではそれぞれ独自の工夫をして問題点を克服しており、従来の常圧キャラクタリゼーションでは得られなかった新規な事実を見出している。本節では、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を検討するにあたり、どのような手法が有効であるのかを検討するため、従来の高圧キャラクタリゼーションについて得られた結果の有用性及びその問題点について検討する。

高圧EXAFS法による触媒微細構造のその場観察

表1.4の上段に、これまでに報告されている高圧キャラクタリゼーションの例³²⁾⁻³⁶⁾を示した。なお、下段には一度高圧の反応雰囲気に曝した試料の表面を超高真空下で検討した研究^{37),38)}が示してある。この表から、高圧キャラクタリゼーションにはXRDか或いは

Table 1.4 Characterization of various heterogeneous catalysts under high pressure reaction conditions

Authors(ref. No.)	Catalyst	Method	Conditions
Boudart, et al.(ref. 32)	Sulfided ^a Co-Mo/Al ₂ O ₃	Mo EXAFS	BT ^b /H ₂ , 520K, 7.1 MPa
Nix, et al.(ref. 33)	Reduced Nd(Ce) -Cu alloy	XRD	CO/H ₂ , 573K, 3.1 MPa
Neils, et al.(ref. 34)	Reduced CuO/ZnO	Cu EXAFS	CO/CO ₂ /H ₂ , 423K, 6.9MPa
Clausen, et al.(ref. 35)	Reduced CuO /ZnO/Al ₂ O ₃	XRD	CO/CO ₂ /H ₂ , 493K, 3.1MPa
Caballero, et al.(ref. 36)	Reduced Pt-Re /Al ₂ O ₃ -Cl	Pt(Re) EXAFS	n-C ₇ ^c /H ₂ , 733K, 0.3MPa
<hr/>			
Wilson, et al.(ref. 37)	Co(0001)	STM	UHV (CO/H ₂ , 523K, 0.4 MPa) ^d
Nakamura, et al.(ref. 38)	Zn-doped poly-crystalline Cu	XPS	UHV (CO ₂ /H ₂ , 523K, 1.9MPa) ^d

^a Sulfidation was carried out at atmospheric pressure.

^b BT;benzothiophene

^c n-C₇;n-heptane

^d Catalysts were exposed to high pressure reaction atmosphere before STM or XPS measurements.

EXAFSが適用されてきたことが分かる。これらでは、X線が強い透過力を有するため測定雰囲気の高圧に関する制約がほとんどない。さらに、EXAFSは注目元素が長距離秩序を形成しない系に関しても適用することができるため、担持触媒の微細構造を解析する手法として有効である。このため、本節では先ず表1.4のBoudartら³²⁾及びCaballeroら³⁶⁾のEXAFS測定をとりあげる。

Boudartらは、高圧のHDS反応条件下における硫化Co-Mo/Al₂O₃のMo周囲の微細構造を検討するため、常圧で硫化を施したCo-Mo/Al₂O₃にベンゾチオフェン/デカリン溶液を供給しながら、水素気流中、570K、7.1MPaという条件でMo K-edge EXAFSを測定した。彼らは、HDS活性とMo周囲の微細構造との関連に注目し、EXAFSの測定と同時に反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。図1.7に彼らの試作した高圧EXAFSセルの断面図を示す³⁹⁾。Boudartらは先ず、高圧反応条件下においてもMo周囲の微細構造がMoS₂類似であることを明らかにした。さらに、Co/Moモル比を変化させるとMo-S及びMo-Moシェルの配位数が変化し、これらの配位数が最大となる触媒(Co/Moモル比：0.49mol/mol)でエチルベンゼンの生成速度が最大となることを見出した(図1.8)。この研究は、高圧反応条件下におけるMo周囲の微細構造とHDS活性を結びつけた研究として意義深い。しかし、Co-Mo-S相の安定性に関連してCo周囲の微細構造が注目されるが、Boudartらはこの点に言及していない。さらに、この研究においても硫化圧力が常圧である点に留意する必要がある。

Caballeroらは、接触改質触媒のコークによる劣化の機構を検討するため、Pt/Al₂O₃及びPt-Re/Al₂O₃にn-ヘプタン/H₂を流通させた時のPt及びRe L_{III}-edge EXAFSを測定した(733K、H₂圧：0.3MPa)。その結果、Pt/Al₂O₃ではPt L_{III}-edge EXAFSのフーリエ変換にPt-Ptシェルに加えてPt-Cシェルが現れることを見出した。これに対して、Pt-Re/Al₂O₃ではPt-Cシェルに相当するピークは現れない(図1.9)。それまで、Pt/Al₂O₃ではPt粒子上へのコーク生成が触媒の劣化を引き起こすこと⁴⁰⁾、Pt/Al₂O₃へのReの添加はPt粒子上へのコーク生成を抑制すること⁴¹⁾が推測されていた。Caballeroらの研究は、触媒の劣化に関する従来の見解にEXAFSによるその場観察という手法で明確な根拠を与えたものと言える。さらに、彼らは573Kの反応ではPt-Re/Al₂O₃においてもPt-Cシェルが現れることを示した。そして、Pt-Cシェルの形成に伴うPt-Me(Me：Pt或いはRe)及びRe-Meシェルの配位数の変化に基づき、Pt-Re/Al₂O₃ではPtとReが相互作用しているが、コークの生成に伴いPtとReが分離すると

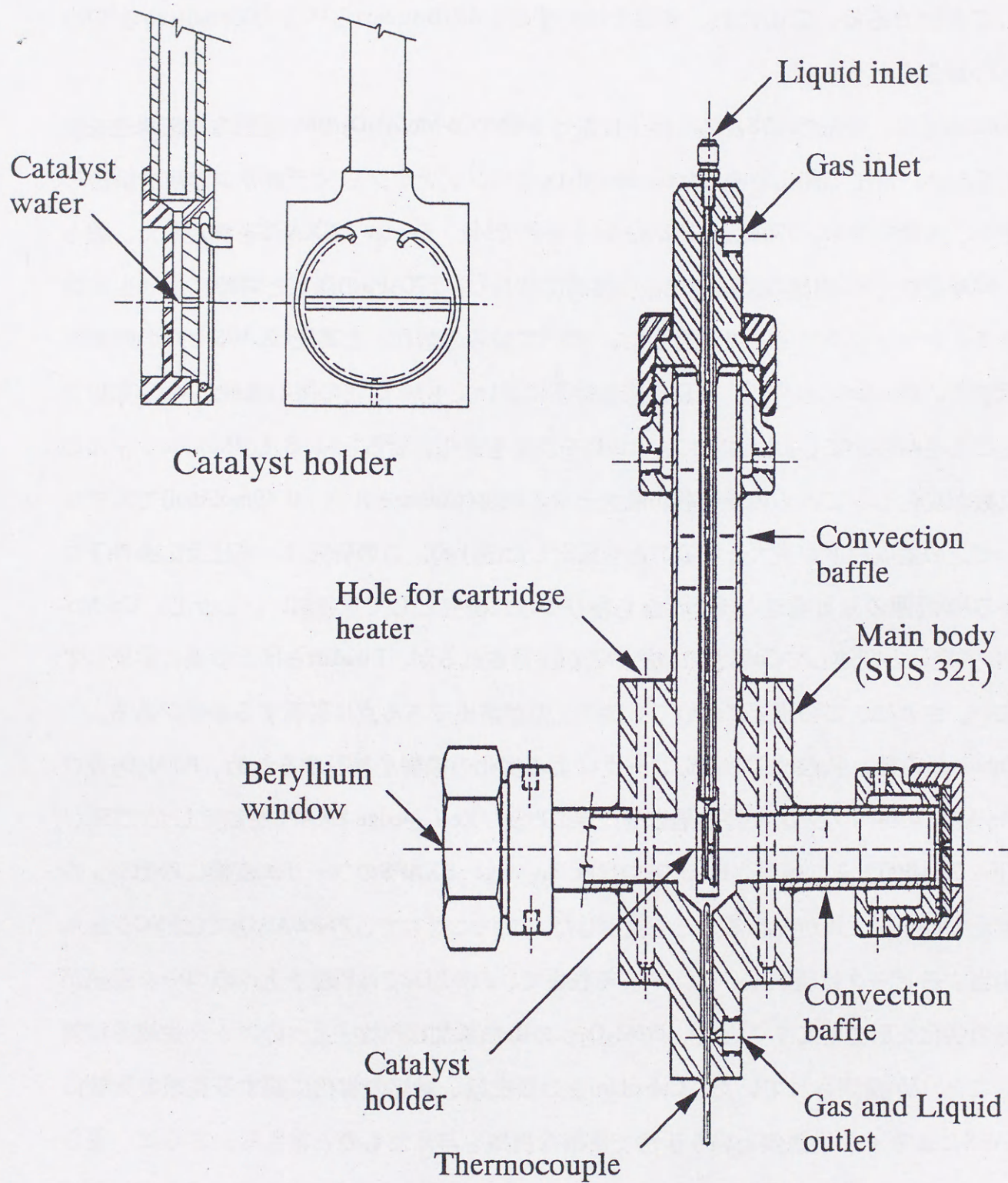


Fig.1.7 High pressure EXAFS cell³⁹⁾

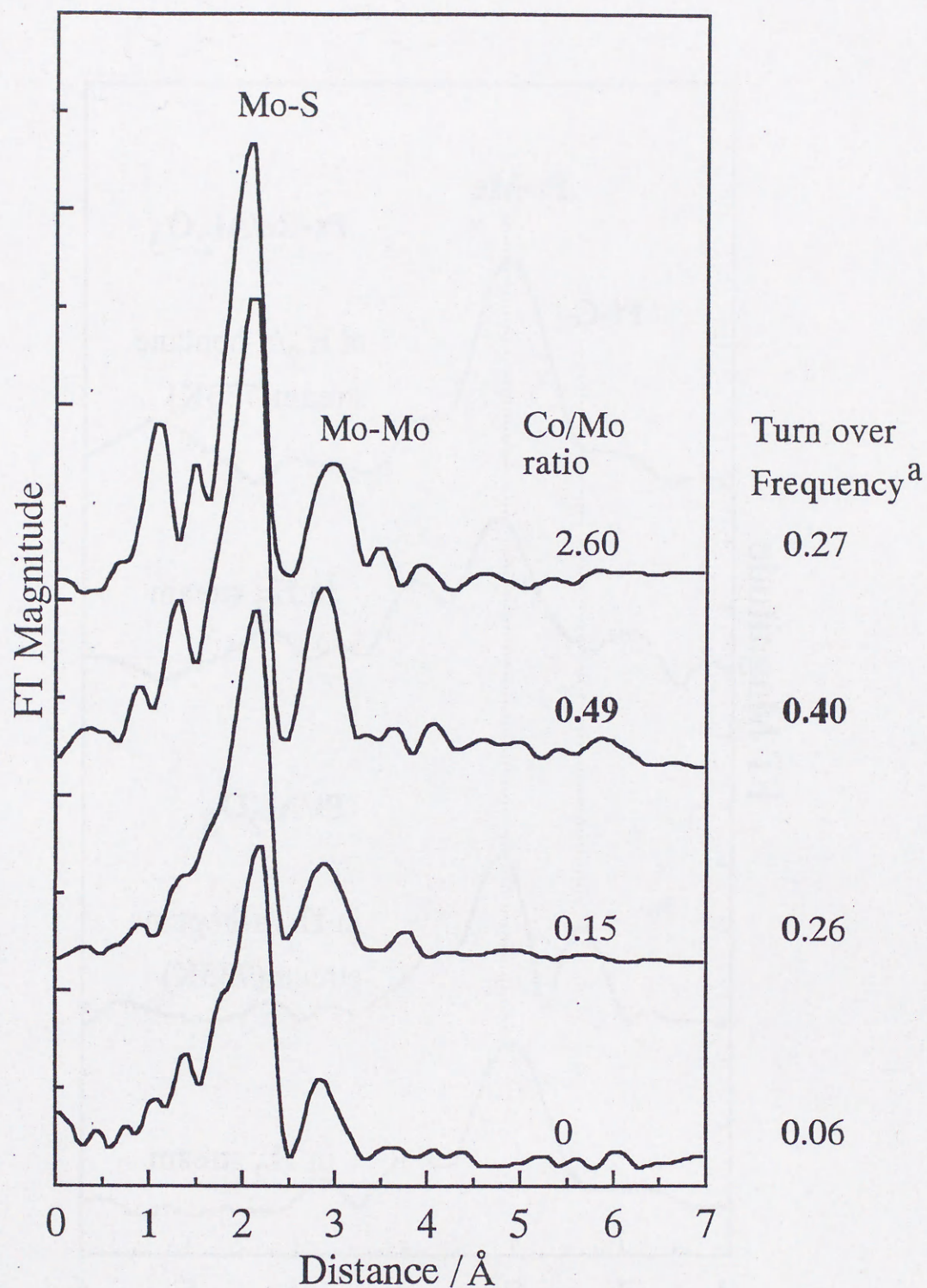


Fig.1.8 Fourier transforms of Mo K-edge EXAFS of Co-Mo/Al₂O₃ with different Co/Mo ratio during reaction at 523K, 7.3MPa³²⁾

^a The number of molecules of ethylbenzene produced per molybdenum atom in the catalyst per second

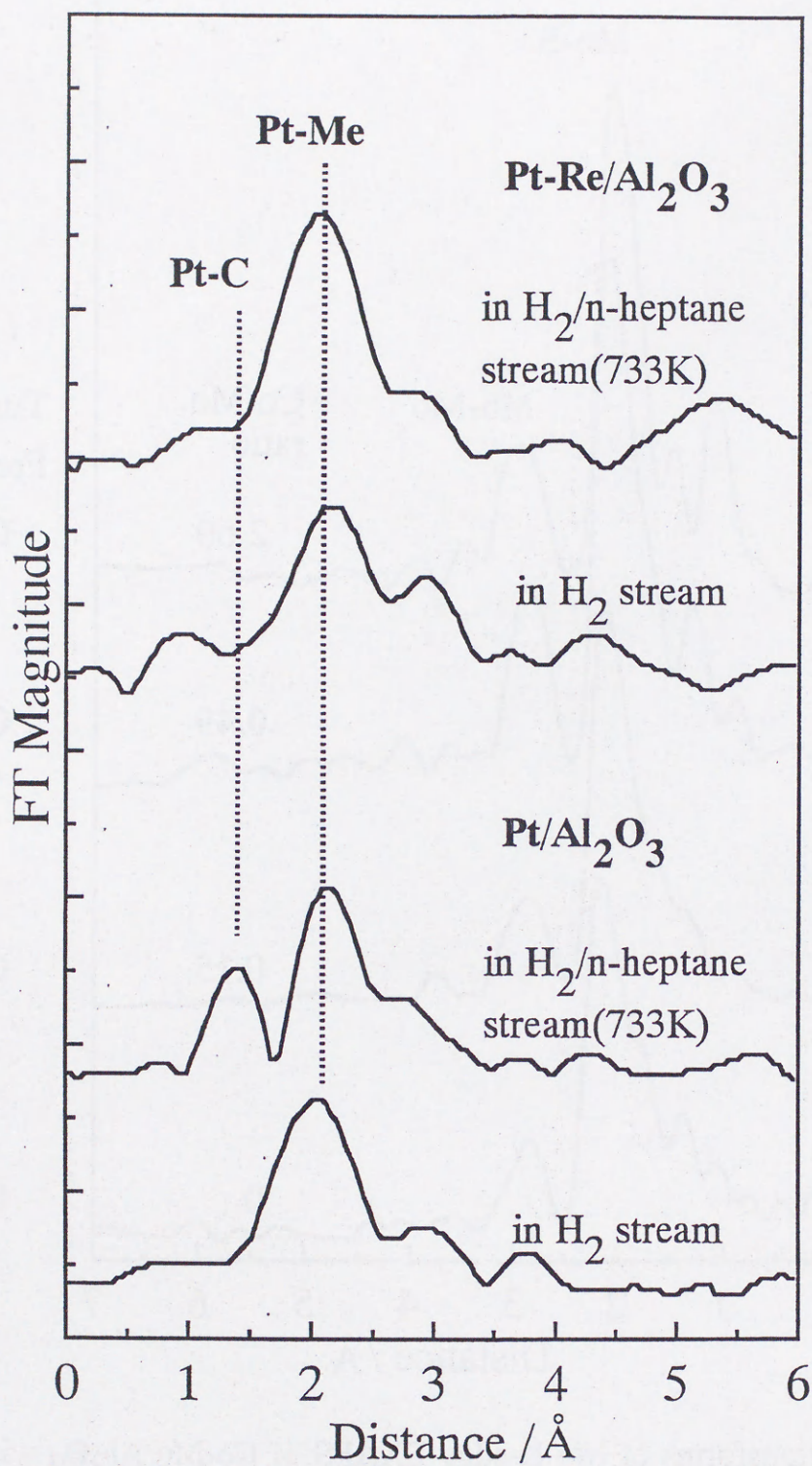


Fig.1.9 Fourier transforms of Pt L_{III}-edge EXAFS of Pt/Al₂O₃, and Pt-Re/Al₂O₃ during reaction at 733K, 0.3MPa³⁶⁾

推定した。これは、それまでのキャラクタリゼーションでは得られていない新しい知見であるが、CaballeroらのEXAFS測定では第一配位圏の散乱原子を同定できていない点に注意する必要がある。

以上に述べたように、高圧反応条件下でEXAFSを測定することにより活性金属の微細構造に関して有用な知見が得られている。しかし、これまでのところこのような条件でのEXAFS測定は透過法に限られている。透過法により測定したEXAFSは注目元素の平均的な微細構造を反映するため、これにより触媒の表面に関する情報が選択的に得られるとは限らない⁴²⁾。従って、触媒の表面微細構造を明らかにするためにはEXAFSに加えて別の手法による検討が必要である。このような問題点を克服するため、一度高圧反応雰囲気に触れた表面のSTM³⁷⁾或いはXPS^{38),43)}測定が報告されている(表1.4、下段)。特に、STMは試料の表面を原子スケールの空間分解能で観察できるという利点を持つが、現状では単結晶での測定に限られている。

高圧IR法による反応基質のその場観察

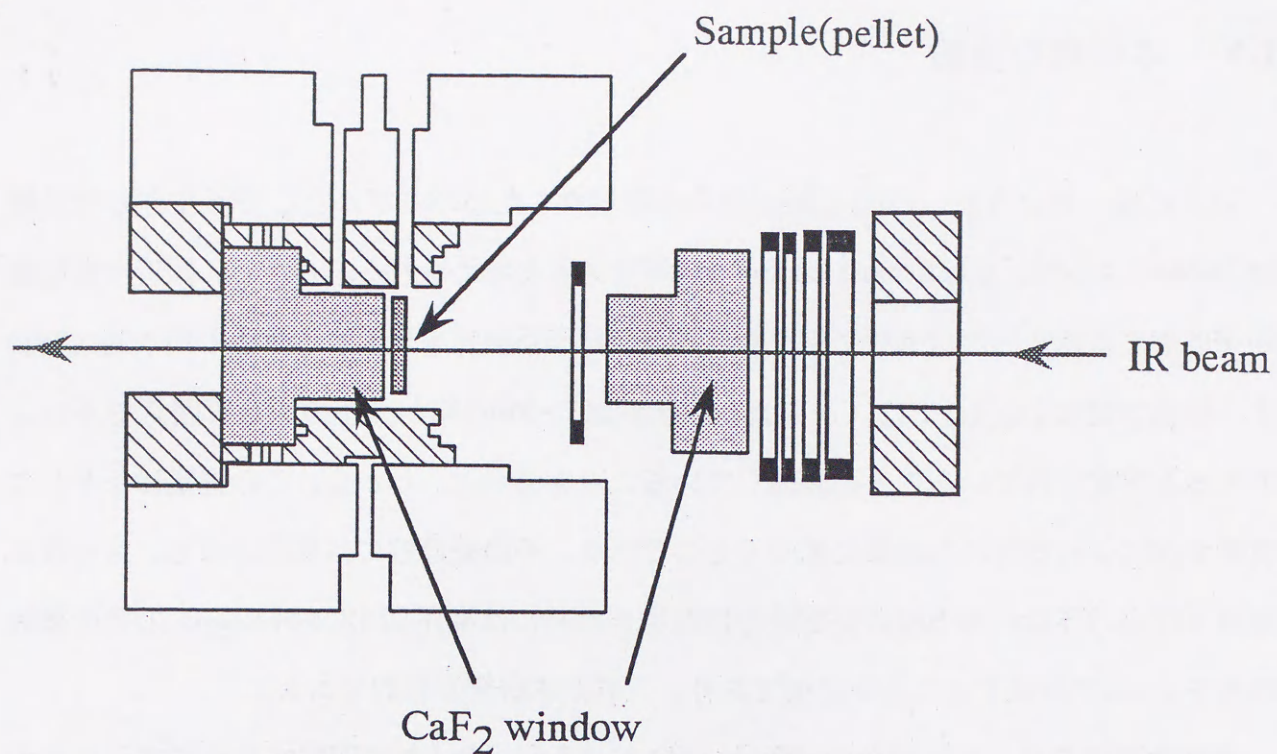
以上に述べたように、高圧反応条件下における触媒の表面に関する情報を選択的に得ることは容易ではない。一方、これまでに高圧条件下における吸着種の構造或いは中間体の同定を目的として、反応基質をその場観察する試みがなされている。これらの研究では、振動分光法(主としてIR分光法)により反応基質を観察しているため、触媒の構造に関して言及してはいない。しかし、基質の吸着或いは反応の観察を通して間接的にではあるが、高圧条件下における触媒の表面に関する知見が得られる可能性もある。このような知見は透過法で測定したEXAFSからは得られないものである。このような観点から、本節では次に高圧IR法により反応基質をその場観察した研究について説明する。

McQuireら⁴⁴⁾は、フィッシャー-トロプシュ反応(以下、F-T反応と略記する)において、触媒に分子状で吸着したCOの反応への関与を検討するため、ディスク状に成型したRu/SiO₂を高圧IRセル(透過型)に固定し、セルにCO/H₂を封入してF-T反応を行った(473~573K、0.3~3.0MPa)。そして、吸着種の経時変化を観察することにより、リニアー及びブリッジ型でRuに吸着したCOがF-T反応に関与することを指摘した。分子状のCO吸着種がF-T反応に関与していることはそれまでに推測されていたが⁴⁵⁾、より直接的な実験事実

で示したのはMcQuireらの研究が初めてである。

高圧条件下におけるIRスペクトルを透過法で測定する場合、光路に高密度で存在する基質の吸収がスペクトルに強く現れるため、吸着種に由来するIRバンドを確認することは困難である。このため、差スペクトルを計算してこれを抽出することが一般的に行われている。しかし、透過率が10%以下となる場合には、この様にして計算したバンドの波数や強度の信頼性は著しく低い。Dardasら⁴⁶⁾はこの問題を克服するため、IRスペクトルの測定に全反射吸収法を採用した。図1.10(b)に彼らの用いたIRセルの概略を示す(なお、比較のため図1.10(a)に典型的な透過型高圧IRセルを示した)。このセルは管型反応器に分光結晶を組み込んだものであり、IR光は分光結晶内を全反射を繰り返しながら伝播する。IR光は試料側に μm 程度入り込んでから全反射するため⁴⁷⁾、IR光の強度を記録することで試料表面近傍の吸収スペクトルを得ることができる。Dardasらはこのセルを用い、ゼオライトを用いたn-ヘプタンの接触分解反応を超臨界状態で行った(540K、2.7MPa)。その結果、超臨界状態のn-ヘプタンがゼオライト細孔内で濃縮され、再び溶液状態となることを示唆する結果を得た。細孔内における反応物の濃縮効果は、ゼオライトの高い分解活性を説明するためにこれまで推定されてはいたが⁴⁸⁾、これを支持する実験事実を示したのはDardasらの研究が初めてである。これは、高圧反応条件下でゼオライトの細孔という特殊な構造が基質の状態に反映されることを示した例とすることができる。

(a)



(b)

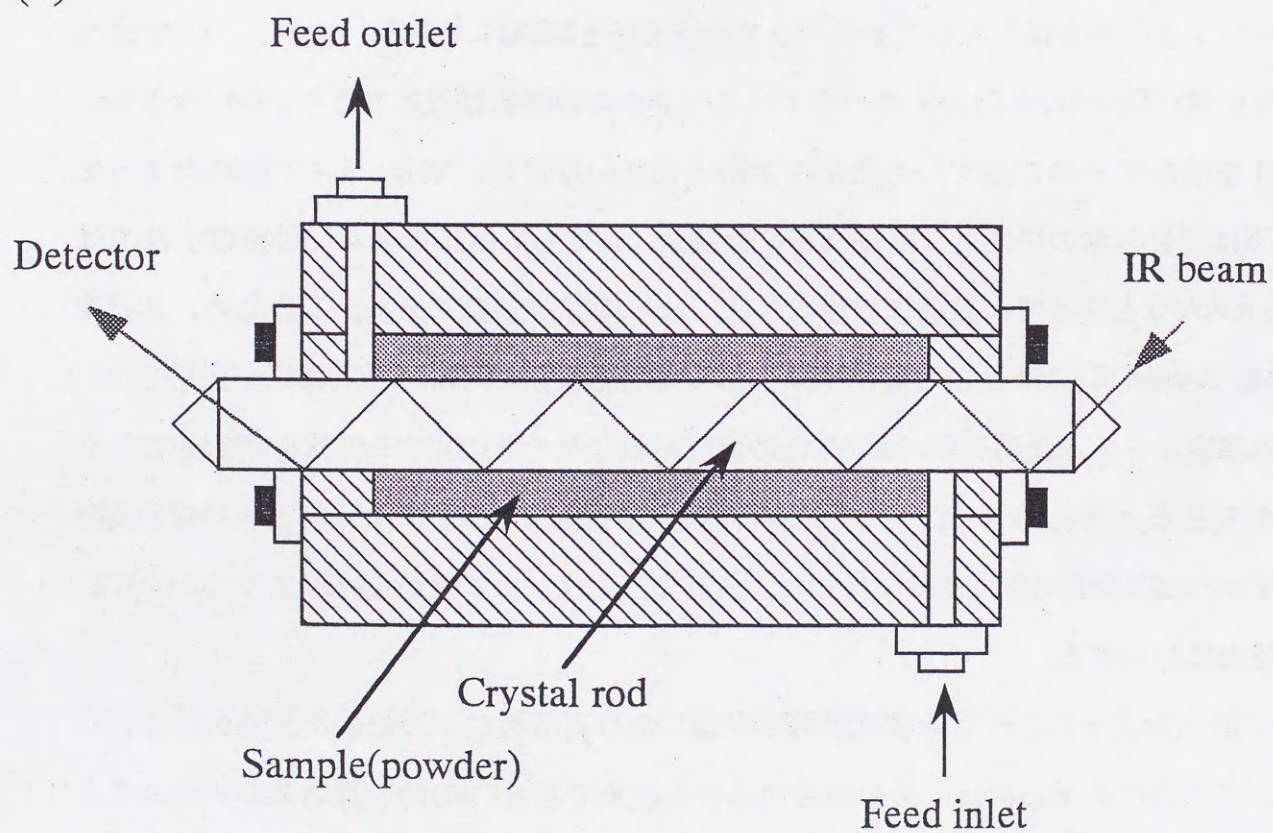


Fig.1.10 High pressure IR cell

(a)Monsanto-type IR cell, and (b)Cylindrical Internal Reflection(CIR)-IR cell⁴⁶⁾

1.5 本研究の目的

以上に述べたように、Coの助触媒効果を説明するためのモデルとして現在有力な候補はCo-Mo-S model、及びRemote control modelであると考えられる。しかし、両者で助触媒効果に対する考え方が根本的に異なり、高活性なHDS触媒を調製するための根本的な指針すら明確ではない。1.3では、このような状況はCo-Mo-S相が高圧の還元雰囲気では不安定であると推定されていることと関連していることを述べた。しかし、この推定は不十分な実験手法により得られた結果に基づくものであり、その妥当性には疑問が残る。高圧反応条件下におけるCo-Mo-S相の安定性を検討するためには高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を*in-situ*で評価することが必要であり、これが本研究の目的である。

本研究ではまた、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃におけるCo-Mo-S相の安定性を検討するための手法についても注意を払った。すなわち、硫化Co-Mo/Al₂O₃の微細構造を検討するために用いられてきた手法は主としてメスバウアー分光法とEXAFSである。しかし、1.3で述べたように硫化Co-Mo/Al₂O₃のメスバウアースペクトルの解釈は複雑であり、Co-Mo-S相の安定性を検討するのに必ずしも適切な手法とは言いがたい。また、1.4で触れたようにEXAFSは注目元素の平均的な微細構造を反映し、必ずしも触媒の表面に敏感な手法ではない。EXAFSと併せて、表面に敏感な手法による検討が必要である。このため、本研究ではMo K-edge EXAFS及び吸着NO(或いはCO)の拡散反射FT-IR(DRIFT)測定を採用した。後者の測定から、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトに関する情報を選択的に得ることができると考えられる。この目的のため、本研究では高圧EXAFS(≤5.1MPa)及びDRIFTセル(≤8.1MPa)を独自に試作した。後者の圧力は、ナフサからVGOまでのHDS反応時の圧力に相当する。

既に述べたように、軽油の深度脱硫が背景にあり高活性なHDS触媒の開発が望まれている。この目的のためには、経験的に知られた現象であるCoの助触媒効果のメカニズムを明らかにし、これを触媒調製に反映させていくことが重要である。しかし、現状ではCoの助触媒効果を説明するための作業仮説はCo-Mo-S modelか或いはRemote control modelであり、その隔たりはあまりにも大きい。このため、触媒調製の基本的な方針を立てる段階でどちらの作業仮説を選ぶのかという困難に直面してしまう。本研究で得られる結果は

これらの作業仮説のどちらかに明確な根拠を与えることができると考えられ、従って触媒調製法を探索する上で基礎となる考え方を提示することができる。或いは、上記のモデルの修正、さらにはこれらとは異なるモデルを提案するきっかけとなる可能性もあり、この場合には新規なHDS触媒の開発につながる基礎的な知見になると考えられる。

引用文献

- 1) G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *AIChE J.*, **19**, 417 (1973).
- 2) B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York (1979) p. 390.
- 3) B. S. Clausen, H. Topsøe, F. E. Massoth, "CATALYSIS, Science and Technology", vol.11, ed by J. A. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin (1996) p.1.
- 4) 石油情報センター 編, "OIL NOW 96, 石油はいま", (1996) p.5.
- 5) S. Kasahara, N. Koizumi, J. Iwahashi, M. Yamada, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**(5), 345 (1995)
- 6) 笠原清司, 博士学位論文, 東北大学 (1996).
- 7) S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **98**, 17 (1986).
- 8) J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, **15**, 174 (1969).
- 9) F. E. Massoth, "Advances in Catalysis", vol.27, Academic Press, New York (1978) p. 265.
- 10) R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.*, **23**, 243 (1971).
- 11) A. L. Farragher, P. Cossee, "Proceedings, 5th International Congress on Catalysis", ed by J. W. Hightower, North-Holland, Amsterdam (1973) p.1301.
- 12) G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, *J. Catal.*, **31**, 264 (1973).
- 13) B. Delmon, "Proceedings, 3rd International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum", ed by H. F. Barry, P. C. H. Mitchell, Climax Molybdenum Co., (1979) p. 73.
- 14) B. Delmon, "New Aspects of Spillover Effect in Catalysis, For Development of Highly Active Catalysts", vol.77, ed by T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai, Elsevier, Amsterdam (1993) p.1.
- 15) B. Delmon, G. F. Froment, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**(1), 69 (1996).
- 16) H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26** (3&4), 395 (1984).
- 17) H. Topsøe, B. S. Clausen, N.-Y. Topsøe, E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25 (1986).

- 18) H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.*, **68**, 433 (1981).
- 19) C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.*, **68**, 453 (1981).
- 20) B. S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3868 (1981).
- 21) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 22) S. M. A. M. Bouwens, R. Prins, V. H. J. de Beer, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3711 (1990).
- 23) S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, **95**, 123 (1991).
- 24) J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1684 (1987).
- 25) A. M. van der Kraan, M. W. J. Crajé, E. Gerkema, W. L. T. M. Ramselaar, *Appl. Catal.*, **39**, L7 (1988).
- 26) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Appl. Catal.*, **70**, L7 (1991).
- 27) M. Vrinat, M. Breysse, R. Frety, *Appl. Catal.*, **12**, 151 (1984).
- 28) M. Breysse, R. Frety, B. Benaïchouba, P. Bussière, *Radiochem. Radianal. Lett.*, **59**, 2 (1983).
- 29) M. Breysse, R. Frety, M. Vrinat, P. Grange, M. Genet, *Appl. Catal.*, **12**, 165 (1984).
- 30) S. Gobolos, Q. Wu, J. Ladriere, F. Delannay, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 8 (1984).
- 31) M. Karroua, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.*, **50**, L5 (1989).
- 32) M. Boudart, R. A. Dalla Betta, K. Foger, D. G. Loffler, M. G. Samant, *Science*, **228**, 717 (1985).
- 33) R. M. Nix, T. R. Richard, M. Lambert, R. Jennings, G. Owen, *J. Catal.*, **106**, 216 (1987).
- 34) T. L. Neils, J. M. Burlitch, *J. Catal.*, **118**, 79 (1989).

- 35) B. S. Clausen, G. Stefensen, B. Fabius, J. Villadsen, R. Feidenhans'l, H. Topsøe, *J. Catal.*, **132**, 524 (1991).
- 36) A. Caballero, F. Villain, H. Dexpert, F. LePeltier, J. Lynch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**(1), 159 (1993).
- 37) J. Wilson, C. de Groot, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7860 (1995).
- 38) J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Watanabe, M. Saito, T. Fujitani, *J. Catal.*, **160**, 65 (1996).
- 39) R. A. Dalla Betta, M. Boudart, K. Foger, D. G. Loffer, J. Sanchez-Arrieta. *Rev. Sci. Instrum.*, **55**(12), 1984.
- 40) W. J. Doolittle, N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, *J. Catal.*, **107**, 490 (1987).
- 41) J. M. Parera, J. N. Beltramini, *J. Catal.*, **112**, 357 (1988).
- 42) R. Prins, D. C. Koningsberger, "X-ray absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", ed by D. C. Koningsberger, R. Prins, A Wiley-Interscience publication, New York (1988) p.321.
- 43) I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **14**(3) 1464 (1996)
- 44) M. W. McQuire, C. H. Rochesteret, *J. Catal.*, **141**, 355 (1993).
- 45) 藤元薫, " 触媒講座9(工業触媒反応編3) 工業触媒反応Ⅱ ", 触媒学会編, 講談社 (1985) p.84.
- 46) Z. Dardas, M. G. Suer, Yi H Ma, W. R. Moser, *J. Catal.*, **159**, 204 (1996).
- 47) 田隅三生 編著, " FT-IRの基礎と実際(第2版)" , 東京化学同人 (1994) p.79.
- 48) B.C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit 著(慶伊富長 訳), " 触媒プロセス化学" , 東京化学同人 (1984) p.76.

第2章 Mo K-edge EXAFSによる局所構造解析

2.1 はじめに

本章では、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施した時のMo周囲の局所構造をMo K-edge EXAFSにより検討することを目的とした。特に触媒活性との関わりから、Moの分散度がどのような影響を受けるのかに注目した。

Co-Mo/Al₂O₃に常圧で硫化を施した場合には、担体上にMoS₂類似の構造が形成することは広く受け入れられている。これを最も直接的な実験事実で示したのは、第1章で述べた Clausenら¹⁾である。彼らは、Co-Mo/Al₂O₃を2%H₂S/H₂気流中、675Kで処理し、このもののMo K-edge EXAFSを測定した。そして、Co-Mo/Al₂O₃のMo K-edge EXAFSがMoS₂粉末のそれと類似していることを明らかにした(ここで言う”類似”の現象論的な意味は本研究で得られたMo K-edge EXAFSを用いて2.3.1で述べる)。Clausenらは、この結果に基づき、担体上にMoS₂微結晶が形成すると推定した。MoS₂微結晶は、MoS₂結晶の(0002)面方向の広がり著しく制限された(10 Å程度)構造である。

MoS₂類似構造に関する最も基本的な考え方は、以上に述べたMoS₂微結晶に代表されるスラブ構造であり、多くの文献で採用されている。担体上にスラブ構造が形成することを明確に示した実験事実はいまだに報告されていないが、これが受け入れられていること理由として、スラブ構造がMoS₂結晶の構造を前提とした直感的なモデルであることが挙げられる。しかし、スラブ構造の(0002)面方向の広がり(スラブサイズ)に関しては研究者によって見解が異なる。例えば、Topsøeら¹⁾は10 Å程度と推定しているのに対して、Kasztelanら²⁾は種々のモデルを検討しその最適値を30~50 Å程度と推定している。Kasztelanらのモデルは、TEM³⁾⁻⁶⁾、CO吸着量⁷⁾及びTDPAC(Time Differential Perturbed Angular Correlation)⁸⁾の測定結果と一致することが指摘されている(なお、TDPACは核磁気共鳴の一種で、Mo周囲の配位環境の違いに由来する電場勾配の違いを敏感に反映するが⁸⁾⁻¹⁰⁾、スペクトルの違いから配位環境の違いを推定することは困難である)。スラブ構造

では、Moの分散度がスラブサイズに依存するため、これはMoの分散度に関して統一的な見解が得られていないことを示している。一方、Leliveldら¹¹⁾はTiO₂を担体に用いた場合であるが、一次元鎖のMoS₂類似構造の形成を提案している。すなわち、彼らはMo K-edge EXAFSからMo-O(-Al)結合の寄与を抽出し、Mo-Mo結合の配位数が1~2の範囲でMo-O(-Al)結合の配位数が1であることを見出した。この結果に基づき、TiO₂の(110)面上の酸素アニオンの列に沿ったMoS₂類似構造が形成すると提案した。Leliveldらの研究は、担体との結合を考慮して、MoS₂類似構造の形態を検討したという意味で注目される。

上記のスラブ構造或いは一次元鎖構造いずれにしても、その形成には担体が強く影響していると考えられる。すなわち、前者では担体上に非常に微細なMoS₂結晶が形成することを意味し、後者はその形成が担体との結合に由来する。このため、MoS₂類似構造はMo-O-Al結合により担体に固定されていると推定されている。Mo-O-Al結合の存在を示唆した研究としては、既に述べたLeliveldらのEXAFS測定他にDiemannら¹²⁾のIETS(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy)測定が挙げられる。この考えに基づけば、硫化の条件を変えた時にMoS₂類似構造の形態がどのような影響を受けるのかということを考慮する際には、Mo-O-Al結合がどのような影響を受けるのかに注意を払う必要があると言える。このため本章では、硫化圧力を変えたときの測定結果を硫化温度を変えた時のそれと比較することにより(硫化温度を変えることの意味については2.3.3で述べる)、高圧硫化によりMoS₂類似構造と担体との結合がどのような影響を受けるのかに注目した。

さらに、Coの助触媒効果の発現とMoS₂類似構造の形態との関連を検討するため、Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施した時のEXAFSを測定した。

2.2 実験方法

2.2.1 EXAFS測定

EXAFSの測定には集光型二結晶分光器であるLaboratory EXAFSを使用した¹³⁾。X線源は回転対陰極型のX線発生装置(理学電機製 RU-300)で、対陰極(ターゲット)には金またはタングステンをを用いた。分光結晶はヨハンソン型の湾曲結晶を採用し、第一結晶および第二結晶は常にそれぞれのローランド円(半径320mm)上を移動するように設計されている。第一結晶にはGe(220)、第二結晶にはLiF(200)をそれぞれ用いた。第一結晶でブラッグの条件

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

を利用してエネルギーを掃引し、第二結晶で第一結晶の反射の中から特定の次数 n の反射のみを取り出す。本研究ではGe(660)からの反射を利用しているが、この場合には第二結晶によってGe(220)及びGe(440)からの反射をカットしている。測定は透過法で行い、試料透過前の入射X線強度(I_0)はXeイオンチェンバーで、透過後の強度(I)はシンチレーションカウンターでそれぞれ計測した。X線源は加速電圧50kV、フィラメント電流260mAで操作した。

2.2.2 硫化処理

触媒を高圧で硫化するために、ベリリウム窓を備えたステンレス製の*in-situ* EXAFSセルを試作した(図2.1)。ベリリウム窓は直径:30mm、厚さ:3mmの円板であり、8.1MPaまでの圧力に耐えることができる。また、セルの本体に4本のカートリッジヒーターを埋込みセル本体を加熱することで触媒を加熱した。触媒の温度はサンプルホルダーの近傍に配置した熱電対により測定した。図2.1に示すように、本研究で試作したセルは内容積が大きい

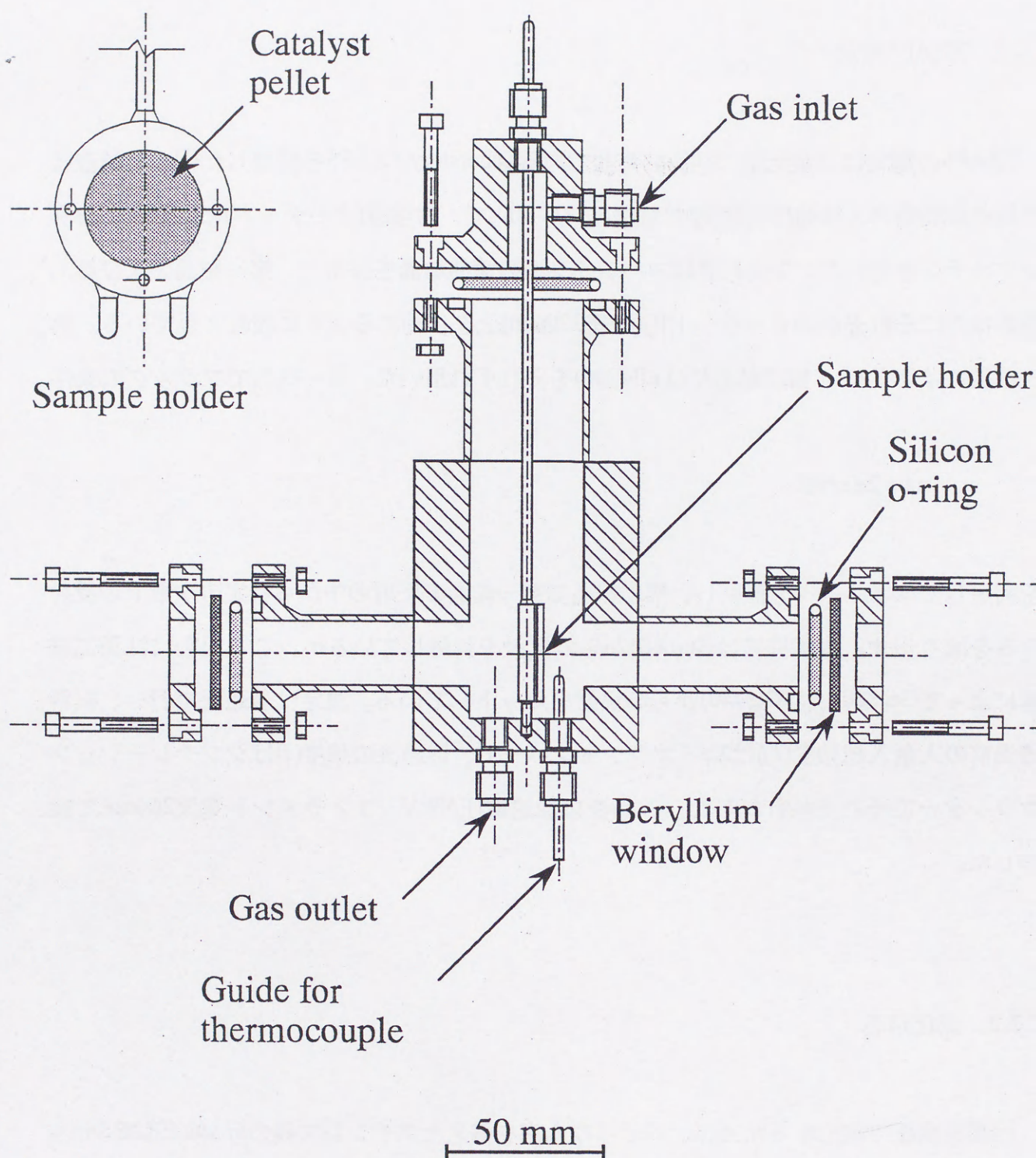


Fig. 2.1 High pressure EXAFS cell

く、かつセルを加熱することで触媒を加熱するため、ヒーターの出力を一定としてセル内のガス圧力を増加させると触媒の温度は著しく低下した。セル内の圧力の上限はこれで決まり、触媒を673Kまで加熱する場合、5.1MPaが上限であった。なお、上記のセルを試作するにあたり、第1章で述べたBoudartら¹⁴⁾の高圧EXAFSセルを参考にした。

以下に硫化処理の手順を記す。まず、触媒をペレットに成形し、これをセル中に設置した。ペレットの直径は20mmであり、厚みは吸光度の差が約1となる様に決めた(通常、2mm程度)。次に、触媒を5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中(0.1~5.1MPa、150ml/min—STP)、室温で1時間硫化した。この後、触媒を所定の温度まで加熱した(10K/min)。本章では硫化温度を573から773Kの範囲で変化させているが、以下特に断らない限り硫化温度は673Kとする。2時間経過後、室温まで降温してから5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流をHe気流に切り替えた(0.1MPa、60ml/min—STP)。以上の操作の後、セルを分光器に移し、Mo K吸収端近傍のX線吸収スペクトルを室温で測定した。

2.2.3 触媒

触媒には、市販のCo-Mo/ Al_2O_3 (日本ケッチェン社製 KF-742)及びincipient wetness法で調製した自製のものを用いた。本章では、単に“Co-Mo/ Al_2O_3 ”と記した場合には、自製の触媒を用いたこととする。これらの組成を以下に記す。

市販触媒

Co-Mo/ Al_2O_3 (CoO: 4.42wt%, MoO_3 : 14.9wt%)

自製触媒

Co-Mo/ Al_2O_3 (CoO: 4.4wt%, MoO_3 : 15.1wt%)

Mo/ Al_2O_3 (MoO_3 : 15.8wt%)

また、参照物質として MoS_2 粉末(和光純薬工業製、純度94.9%)を用いた。

2.3 結果及び考察

2.3.1 高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃のMo K-edge EXAFS

本章では先ず、EXAFSの解析法について概要を説明する。本研究では、EXAFSの解析は常法に従った。すなわち、先ずX線吸収スペクトルからEXAFS関数を抽出し、このものをフーリエ変換することにより動径構造関数を得た。これを逆フーリエ変換することにより、EXAFS関数を構成している各シェルの寄与を抽出し、シェルの構造パラメータをカーブフィッティング法により決定した¹⁵⁾。フィッティングの際、デバイーワラー因子及び光電子の平均自由行程の値としてMoS₂粉末のそれを用いた。なお、バックグラウンド、 μ_0 及び E_0 の推定方法は既報の通りである¹⁶⁾。本章に記載のすべての測定結果について、フーリエ変換及び逆フーリエ変換の範囲を表2.1に示した。また、MoS₂粉末、及びCo-Mo/Al₂O₃に0.1或いは1.1MPaで硫化を施した時の各シェルの構造パラメータを表2.2に示す。

図2.2に、Co-Mo/Al₂O₃に0.1から5.1MPaで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSのフーリエ変換を示す。この図には、参照物質としてMoS₂粉末のフーリエ変換も示してある。MoS₂はP6₃/mmcの空間群に属する層状化合物である。モリブデンカチオンを中心とすると、第一配位圏は6つの硫黄アニオンから構成され(Mo-Sシェル、原子間距離: 2.41 Å)、第二配位圏は6つのモリブデンカチオンから構成される(Mo-Moシェル、原子間距離: 3.15 Å)。従って、MoS₂粉末の2及び3 Å付近のピークはそれぞれ、Mo-S及びMo-Moシェルに帰属される。ここでCo-Mo/Al₂O₃のフーリエ変換をみると、いずれも2本のピークを示し、これらのピークの原子間距離はMoS₂粉末のそれと一致することが分かる。このことから、これらのピークはそれぞれ、Mo-S及びMo-Moシェルと推定される。しかし、各シェルのピーク強度はCo-Mo/Al₂O₃の方が明らかに弱い。特に、両者の差はMo-Moシェルに関して顕著である。常圧硫化Co-Mo/Al₂O₃に関しては、この様な特徴はClausenらによっては見出され¹⁾、その後Al₂O₃以外の担体を用いた触媒(SiO₂^{17),18)}、TiO₂¹¹⁾、活性炭^{17),19),21)}、或いは触媒の調製方法を変化させた触媒(特殊な錯化剤の添加^{17),19)-24)}、焼成の有

Table 2.1 Ranges in k - and R -space used in the analysis of Mo K-edge EXAFS

Catalyst	Sulfiding conditions	Range in k -space /Å ⁻¹	Range in R -space /Å	Fit weight k^n
Co-Mo/Al ₂ O ₃	673 K, 0.1 MPa	3.90 - 13.5	1.66 - 3.21	3
	673 K, 1.1 MPa	3.90 - 13.5	1.66 - 3.19	3
	673 K, 3.1 MPa	3.90 - 13.5	1.67 - 3.07	3
	673 K, 5.1 MPa	3.90 - 13.5	1.66 - 3.13	3
Co-Mo/Al ₂ O ₃ (commercial)	573 K, 0.1 MPa	4.00 - 13.5	1.70 - 3.05	3
	673 K, 0.1 MPa	4.00 - 13.5	1.67 - 3.21	3
	773 K, 0.1 MPa	4.00 - 13.5	1.69 - 3.27	3
Mo/Al ₂ O ₃	673 K, 0.1 MPa	—	—	—
	673 K, 3.1 MPa	—	—	—
	673 K, 5.1 MPa	—	—	—

Table 2.2 Structural parameters of Mo-S and Mo-Mo shell for sulfided Co-Mo/Al₂O₃, and MoS₂ powder

Sample/Coordination	N ^{a)}	R/Å ^{b)}	σ /Å ^{c)}	λ /Å ^{d)}
Co-Mo/Al ₂ O ₃ sulfided at 0.1 MPa				
Mo-S	4.7	2.41	0.0005	4.18
Mo-Mo	2.1	3.19	0.0550	8.00
Co-Mo/Al ₂ O ₃ sulfided at 1.1 MPa				
Mo-S	4.7	2.41	0.0005	4.18
Mo-Mo	2.2	3.18	0.0550	8.00
MoS ₂ powder				
Mo-S	6.0 ^{c)}	2.41	0.0005	4.18
Mo-Mo	6.0 ^{c)}	3.18	0.0550	8.00

^{a)} Coordination number, ^{b)} Interatomic distance, ^{c)} Debye-Waller factor,

^{d)} Photoelectron mean free path, ^{e)} Fixed value

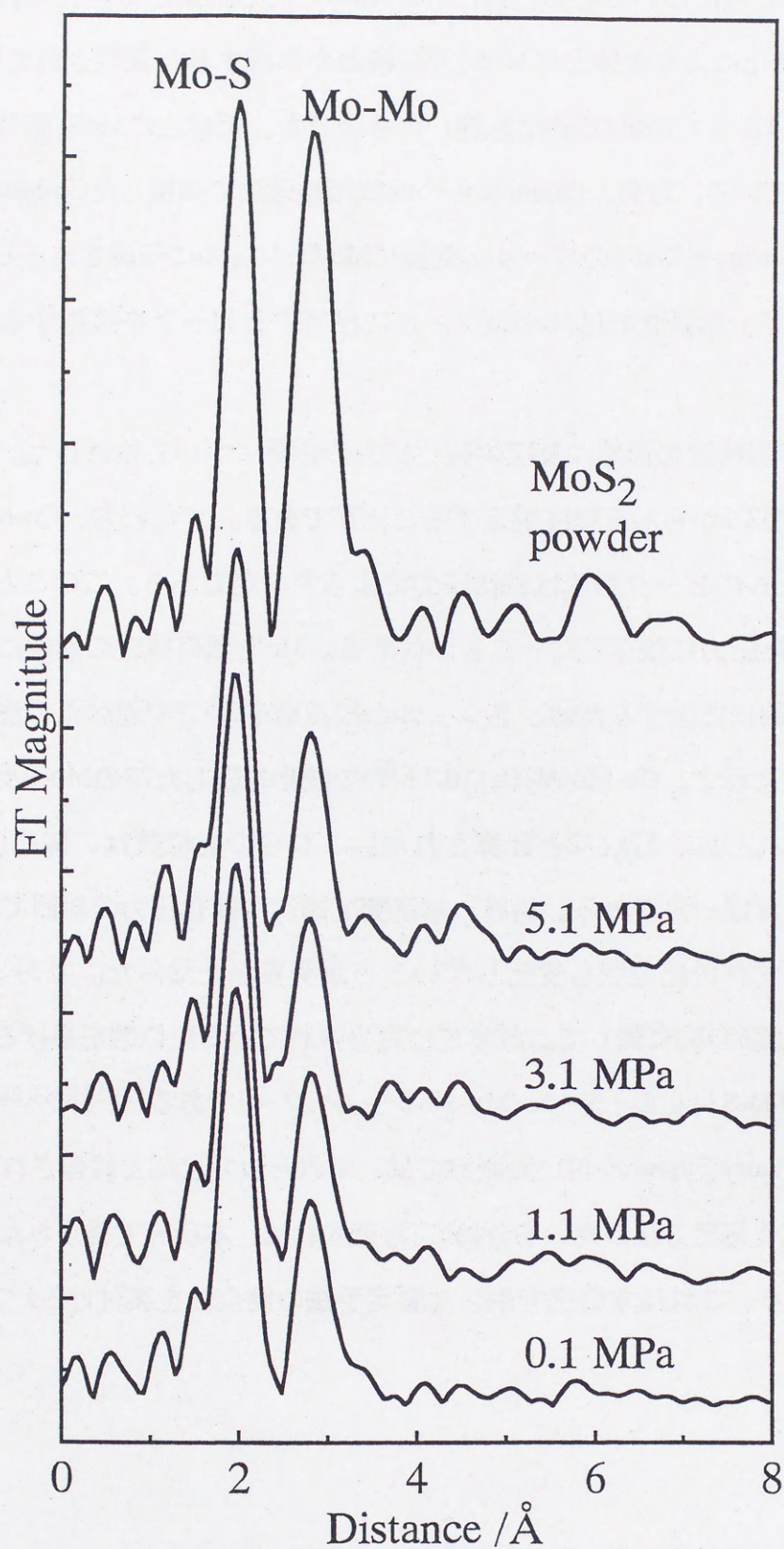


Fig. 2.2 Fourier transforms of Mo K-edge EXAFS of MoS₂ powder, and Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

無^{17),19),20),22),23),24)})についても定性的にClausenらと同じ結果が得られている。これらの結果は、(常圧)硫化により担体上に MoS_2 類似構造が形成すると表現されている。図2.2は $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ に1.1から5.1MPaで硫化を施した場合でも、担体上に MoS_2 類似の構造が形成することを示している。なお、Okamotoら²⁵⁾は気相輸送法で調製した Co-Mo/Na-Y に硫化を施した時のMo K-edge EXAFSのフーリエ変換にMo-Coシェルに帰属されるピークが現れると報告しているが、本研究ではMo-Coシェルに相当するピークを確認することはできなかった。

次に、 MoS_2 類似構造の形態に及ぼす硫化圧力の影響について検討した。硫化圧力の影響については、図2.2からある程度推定することができる。すなわち、 $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ のMo-S及びMo-Moシェルのピーク強度は硫化圧力によらず一定である。このことから、各シェルの配位数が硫化圧力に依存しないことが伺える。 MoS_2 類似構造の形態に及ぼす硫化圧力の影響を定量的に把握するため、各シェルの配位数を2.3.1で述べた手法により計算した。結果を図2.3に示す。 $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ に0.1MPaで硫化を施した時のMo-S及びMo-Moシェルの配位数はそれぞれ、5及び2と計算された。これらの配位数は、硫化圧力が0.1から5.1MPaの範囲ではほぼ一定である。結局、本研究で調べた硫化圧力の範囲では、Mo-S及びMo-Moシェルいずれの配位数も変化しないことが明らかとなった。なお、常圧硫化 $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ (硫化温度673K)に関してこれまでに報告されている配位数を挙げると、放射光を用いた測定ではMo-Sシェル：3～5、Mo-Moシェル：2～3である^{11),17),21),26)}。また、本研究と同様にLaboratory Systemを用いた測定では、それぞれ5及び2と報告されている^{16),27)}。これらの値を(硫化処理方法の違いを含めて)考慮すれば、本研究で得られた0.1MPaでの配位数は妥当であり、これは本研究で用いた測定手法の健全性を裏付ける1つの傍証と考えられる。

2.3.2 MoS_2 類似構造の形態に及ぼす硫化圧力の影響

図2.3の物理的な意味を検討するためには、 MoS_2 類似構造の形態に仮定を置く必要がある。本研究では、 MoS_2 類似構造の形態として、ヘキサゴナル状のスラブ構造及び一次元

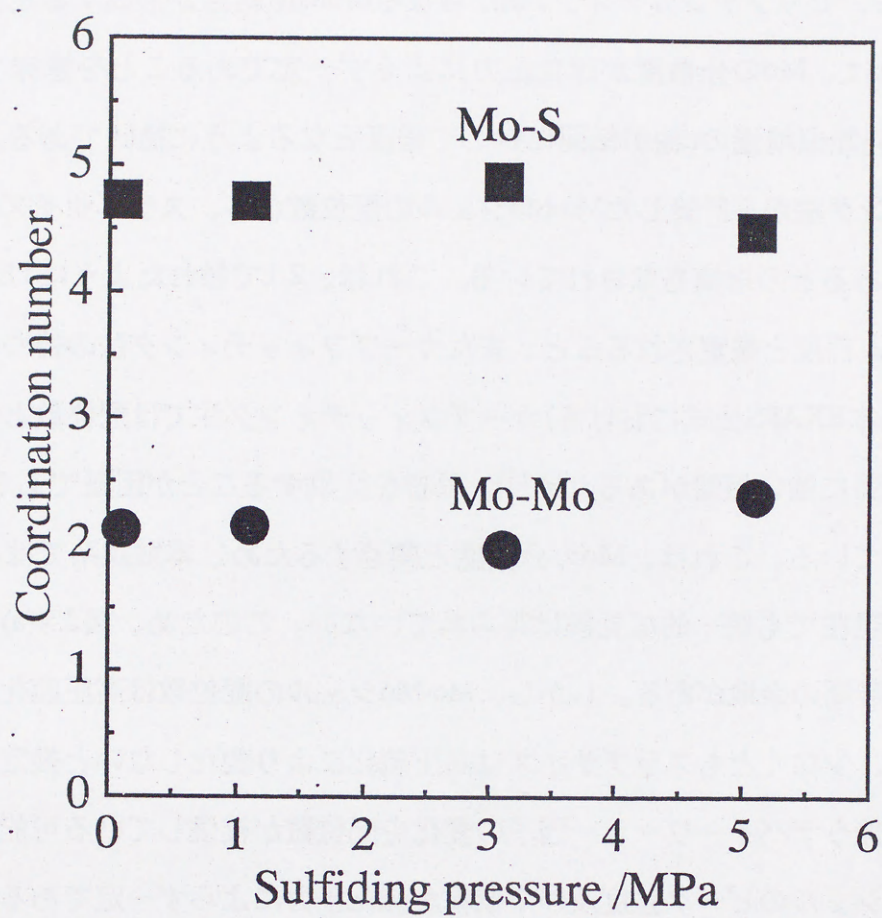


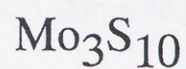
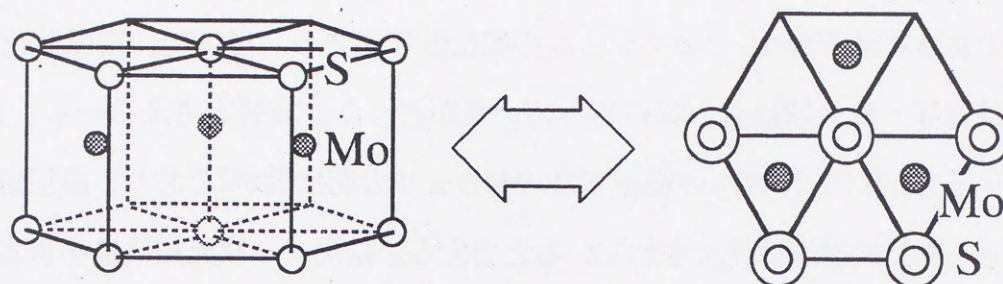
Fig. 2.3 Effect of sulfiding pressure on Mo-S and Mo-Mo coordination numbers of Co-Mo/Al₂O₃

鎖構造を仮定して硫化圧力の影響について検討した。

先ずスラブ構造を仮定すると、スラブサイズ、すなわち(0002)面方向への広がりにはMo-Moシェルの配位数で決まる。Mo-Moシェルの配位数は、硫化圧力が0.1~5.1MPaの範囲で約2であることから、モリブデンカチオン3個からなるMoS₂微結晶が形成すると推定される(図2.4(a))。これは、Moの分散度が硫化圧力によらず一定であることを意味する。なお、図2.4ではMoS₂類似構造のc軸が紙面に対して垂直となるように描いてある。一方、カーブフィッティング法から計算したMo-Moシェルの配位数から、スラブサイズを推定することには問題があるとの指摘もなされている。これは、2.1で触れたようにTEM像からスラブサイズが50 Å程度と推定されること、またカーブフィッティング法の持つ固有の問題点、すなわち(基本EXAFS公式における)カーブフィッティング法では配位数とデバヤーワラー因子との間に強い相関があるため¹⁵⁾、両者を区別することが困難であること²⁸⁾⁻³⁰⁾を主な根拠としている。これは、Moの分散度と関連するため、本触媒系では根本的な問題と言えるが、現在でも統一的な見解は得られていない。このため、図2.4(a)のスラブサイズに関しては疑問の余地がある。しかし、Mo-Moシェルの配位数は高圧硫化により変化しないことから、少なくともスラブサイズは高圧硫化により変化しないと推定される。硫化圧力の増加に伴うデバヤーワラー因子の変化を配位数が補償している可能性もあるが、これはMo-Moシェルのピーク強度及び半値幅が硫化圧力によらず一定であることから考えにくい(図2.2)。すなわち、少なくともスラブ構造の形態(Moの分散度)は高圧硫化により変化しないと推定される。

スラブ構造は、バルクのMoS₂構造を強く反映しており、最も基本的な考え方である。しかし、このモデルに問題があることは既に述べたとおりである。これに対して、一次元鎖構造はMoS₂の構造とかけ離れているが、少なくともスラブ構造を仮定した時のTEM像とEXAFSとの相違についてある示唆を与えることができる。すなわち、TEM像ではMoS₂類似構造は約6 Åの幅を持つ長さ50 Å程度の回折線として観察される^{3)-6),30),31)}。これは、MoS₂スラブをエッジ面から見た像と解釈されているが、一次元鎖構造を仮定しても同様の回折像が得られる可能性がある。この時、一次元鎖構造ではMo-Moシェルの配位数が鎖の長さによらず2であり、これはEXAFSの結果と一致する(図2.4(b))。さらに、2.1で述べたようにLeliveldら¹¹⁾は常圧硫化触媒上に一次元鎖構造の形成を提案している。このよう

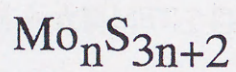
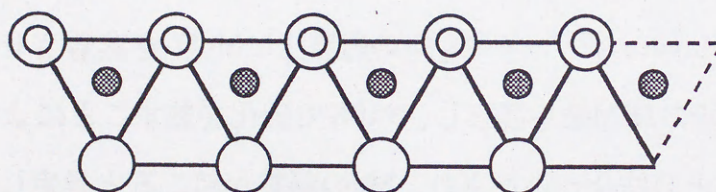
(a) Cluster model



Mo-S shell: 4.7

Mo-Mo shell: 2.0

(b) Linear model



Mo-S shell: 5

Mo-Mo shell: $2 - 2/n$

Fig. 2.4 Models of MoS_2 -like structure based on Mo K-edge EXAFS measurements of Co-Mo/ Al_2O_3 sulfided at high pressure

な理由から、本研究ではさらに MoS_2 類似構造として一次元鎖構造を仮定し、このものの形態に及ぼす硫化圧力の影響を検討した。既に述べたように、一次元鎖の長さをMo-Moシェルの配位数から決めることはできない。しかし、Moの分散度に関して言えば、Moの分散度は鎖の長さに依存せず、Mo-Sシェルの配位数で決まる。従って、高圧硫化によっても、この特殊な一次元鎖構造が保持されているかどうか重要と考えられる。図2.3を見ると、硫化圧力が0.1~5.1MPaの範囲でMo-Moシェルの配位数が2であり、高圧硫化を施した場合でも一次元鎖構造は保持されていると言える。結局、一次元鎖構造を仮定した場合でも、高圧硫化により一元鎖構造の形態(Moの分散度)は変化しないと推定される。

2.3.3 MoS_2 類似構造の形態に及ぼす硫化温度の影響

2.1で述べたように、 MoS_2 類似構造はMo-O-Al結合により担体に固定されていると推定されている。この結合は酸化物状態におけるMo-O-Al結合に由来すると考えられるが、硫化時にMo-O-Al結合がどのような影響を受けるのかによって、 MoS_2 類似構造の形態が影響を受ける可能性がある。例えば、Haydenら³²⁾は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の薄膜上に MoO_3 を蒸着させた試料に673から910Kで硫化を施した時のTEM像を観察し、910Kで硫化を施すことにより、 MoS_2 類似構造(MoS_2 スラブ)と担体との結合が破壊され、Moの凝集が起こると推定した。彼らの取り扱った系では、担体の(電子ビームに対する)配向を規定しているため、 MoS_2 スラブの担体に対する配向(θ ; MoS_2 のc軸と担体表面のなす角度)をTEM像から推定することが可能である。Haydenらの推定は、高温硫化により θ の分布が低角度側にシフトし、910Kで硫化した場合には $\theta=0^\circ$ で配向した著しく巨大なスラブが観察されたことに基づいている。また、Mo-O-Al結合に関して直接的な結果が得られているわけではないが、Parhamら²⁶⁾はCo-Mo/ Al_2O_3 に298から873Kで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定し、573から873Kの範囲でMo-S及びMo-Moシェルの配位数が単調に増加することを見出した。Haydenらの推定に基づけば、Parhamらの見出した現象は、高温の硫化によりMo-O-Al結合が破壊されMoの凝集が起きたと説明することができる。

2.3.2では、 MoS_2 類似構造としてスラブ構造と一次元鎖構造を仮定して、これらの形態

に及ぼす硫化圧力の影響について検討した。スラブ構造を仮定した場合には、高圧硫化により形態が変化しないと推定されたが、上記の報告を考慮すると硫化時にMo-O-Al結合の受ける影響が高圧硫化と常圧硫化とでほとんど違いがないため、スラブ構造の形態が変化しない可能性を指摘できる。また、一次元鎖構造を仮定した場合でも、硫化圧力によらず鎖状構造が保持されると推定されたことから、上記の考え方が重要と言える。このような理由から、本節ではCo-Mo/Al₂O₃に関して硫化温度を変えた時のEXAFSを測定し、各シェルの配位数の変化を硫化圧力を変えた時のそれと比較した。なお、本節の測定結果はParhamらのそれから予想可能であるが、本節での目的は、硫化圧力を変えた時と同じ測定系で硫化温度を変えた時の挙動を調べることにあり、Parhamらの測定結果だけでは不十分である。図2.5に、Co-Mo/Al₂O₃に573から773Kで硫化を施した時のMo-S及びMo-Moシェルの配位数を示す。触媒には市販のCo-Mo/Al₂O₃を用いた。Co-Mo/Al₂O₃に573Kで硫化を施した時のMo-S及びMo-Moシェルの配位数は、それぞれ3及び1であり、673Kの時と比較して明らかに小さい。硫化温度を773Kとすると、各シェルの配位数はさらに増加する(Mo-Sシェル: 5、Mo-Moシェル: 3)。Parhamらは573から773Kの範囲で、Mo-Sシェルの配位数が2~4、Mo-Moシェルの配位数が1~2と変化することを報告している。これらの値は、本研究で得られたそれと良く一致する。すなわち、本研究で用いた測定手法からも、硫化温度を変化させることにより、MoS₂類似構造の形態が変化することが示された。

硫化温度573Kでは、Mo-Moシェルの配位数が1であり、2核のMoS₂微結晶が形成すると推測される。この段階では、スラブ構造或いは一次元鎖構造という区別はできない。硫化温度が増加すると、Mo-Moシェルの配位数が増加することから、スラブ構造では、スラブサイズが増加することになる。一方、一次元鎖構造を仮定すると、673Kまでは一次元鎖構造を保持するが、773KではMo-Moシェルの配位数が2を超えることからスラブ構造への転換が起きると推定される。本節の始めに述べたように、以上の形態の変化は、高温硫化に伴うMo-O-Al結合の破壊を反映していると考えられる。従って、この考えに基づけば、間接的にはあるが、高圧硫化と常圧硫化とでMo-O-Al結合の受ける影響にほとんど違いがないため、MoS₂類似構造の形態が変化しない可能性を指摘できる。高温硫化によりMo-O-Al結合が破壊される際の駆動力は、おそらくMo(MoS₂類似構造)の表面拡散と関連していると考えられる。高圧硫化によっては、Moが高温硫化の時ほど易動度を獲得できない

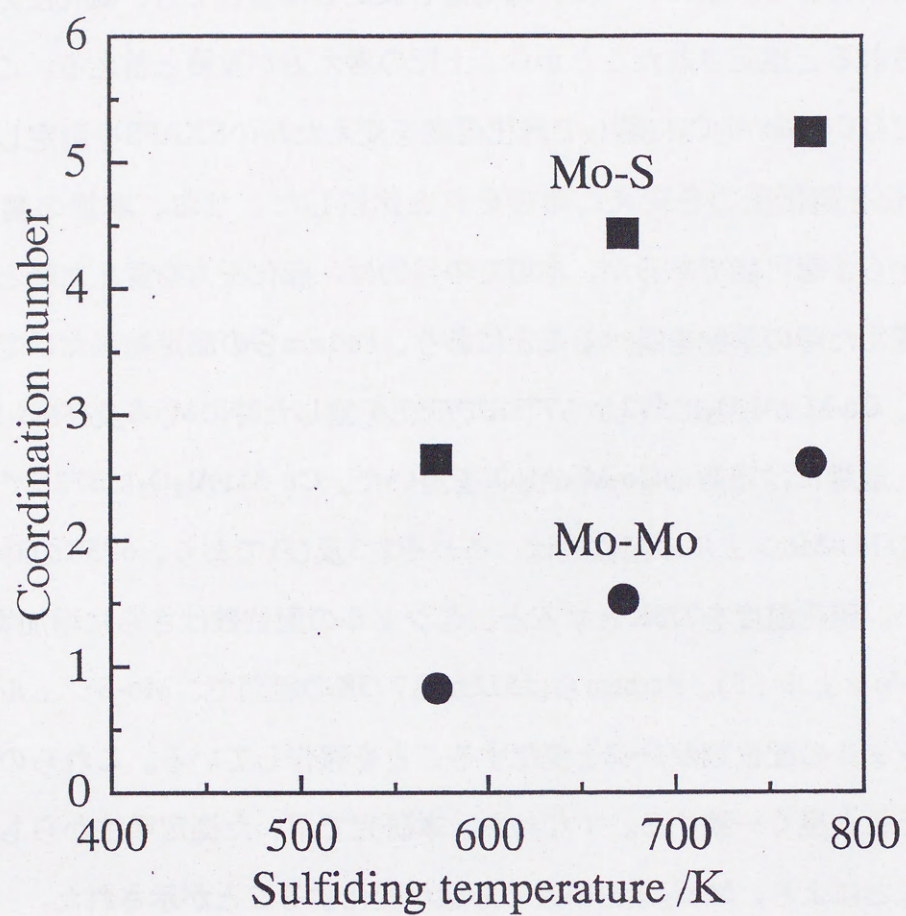


Fig. 2.5 Effect of sulfiding temperature on Mo-S and Mo-Mo coordination numbers of Co-Mo/Al₂O₃(commercial)
Sulfiding pressure: 0.1MPa

ため、Mo-O-Al結合に及ぼす影響が常圧硫化と高圧硫化とでほとんど違いがないと考えられる。

2.3.4 MoS₂類似構造の形態に及ぼすCo添加の影響

本章では最後に、MoS₂類似構造の形態に及ぼすCo添加の影響について検討した。

まず、Co-Mo/Al₂O₃とMo/Al₂O₃の違いについて検討するため、Mo/Al₂O₃に0.1、3.1及び5.1MPaで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定した。図2.6にEXAFSのフーリエ変換を示す。この図には、比較のため、MoS₂粉末のスペクトルも示してある。Mo/Al₂O₃に0.1、3.1及び5.1MPaで硫化を施した時のスペクトルには、2本のピークが現れるが、MoS₂粉末のスペクトルとの比較から、これらのピークはMo-S及びMo-Moシェルに帰属される。言い換えれば、図2.6は、上記の硫化圧力の範囲で担体上にMoS₂類似構造が形成することを示している。ここで、Co-Mo/Al₂O₃のフーリエ変換をMo/Al₂O₃のそれと比較してみると(図2.7)、Mo-Moシェルの配位数は両者でほとんど違いがない。このことから、Mo/Al₂O₃にCoを添加しても、MoS₂類似構造の形態はほとんど変化しないことが推定される。常圧硫化触媒に関してはこれまでに、Co-Mo/Al₂O₃とMo/Al₂O₃とで、MoS₂類似構造に違いがないことが報告されている^{11),16),21),27)}。本研究では、硫化圧力を0.1から5.1MPaとかなり広い範囲で変えた場合でも、両者の形態にほとんど違いがないことを示したことになる。これは、本触媒系で特徴的なCoの助触媒効果と関連して、重要な結果である。すなわち、Mo/Al₂O₃にCoを添加してもMoS₂類似構造の形態はほとんど変化しないことから、Coの助触媒効果の発現はMo側の構造の変化を伴わないと推定される。

本章では、Co-Mo/Al₂O₃に関して、Mo周囲の局所構造に及ぼす硫化圧力の影響及びCo添加の影響について述べた。そして、Co-Mo/Al₂O₃に0.1~5.1MPaで硫化を施すことによりMoS₂類似構造が形成すること、その形態は硫化圧力やCo添加の影響をほとんど受けないことを明らかにした。しかし、本研究でのMo K-edge EXAFSは触媒中に含まれる全てのMoの平均的な局所構造を反映する。従って、必ずしも触媒の表面(配位不飽和サイト)の構造を敏感に反映する手法とはいえない。勿論、MoS₂類似構造が微結晶或いは一次元鎖

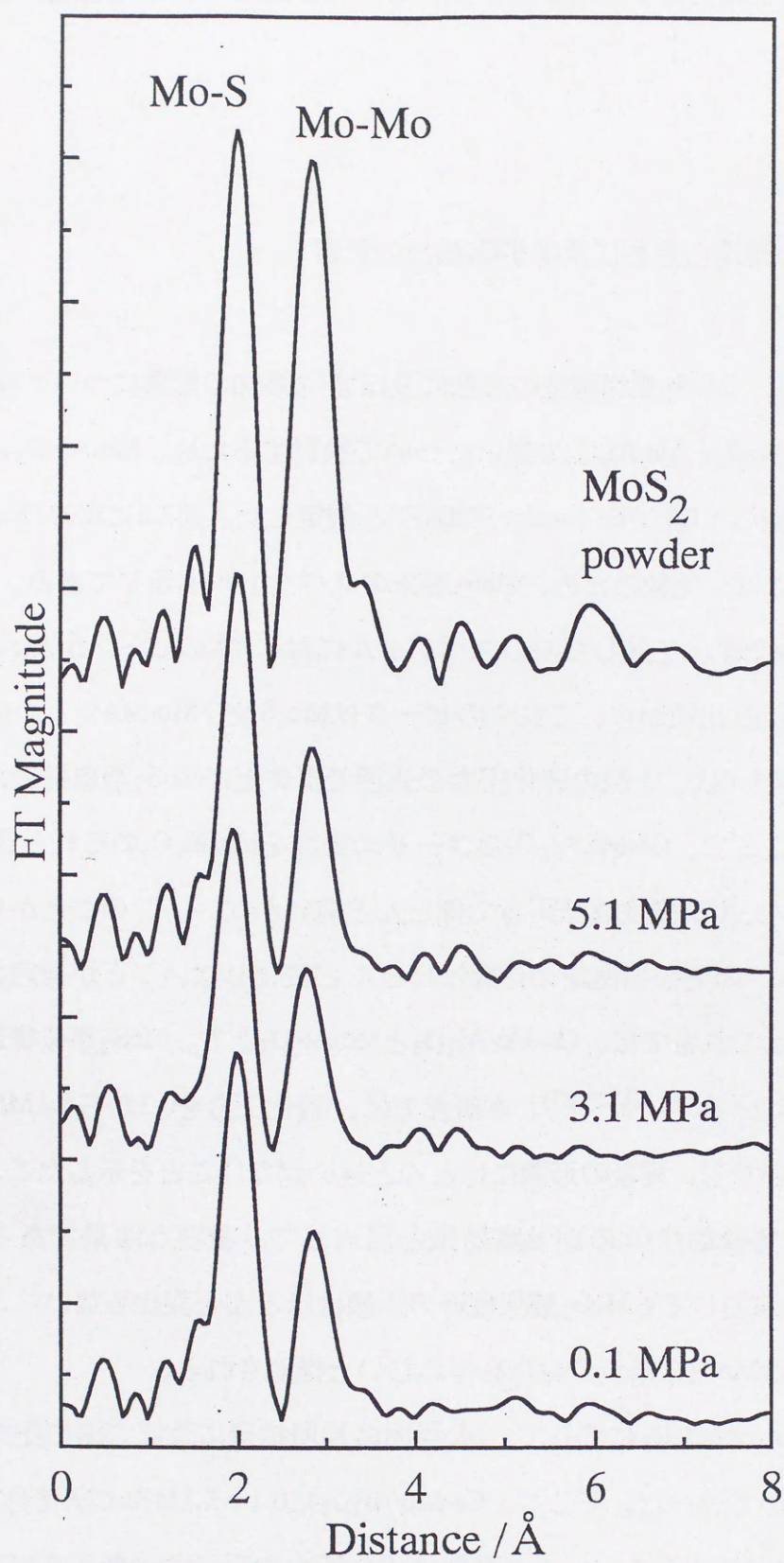


Fig. 2.6 Fourier transforms of Mo K-edge EXAFS of MoS₂ powder, and Mo/Al₂O₃ sulfided at 0.1, 3.1, and 5.1MPa

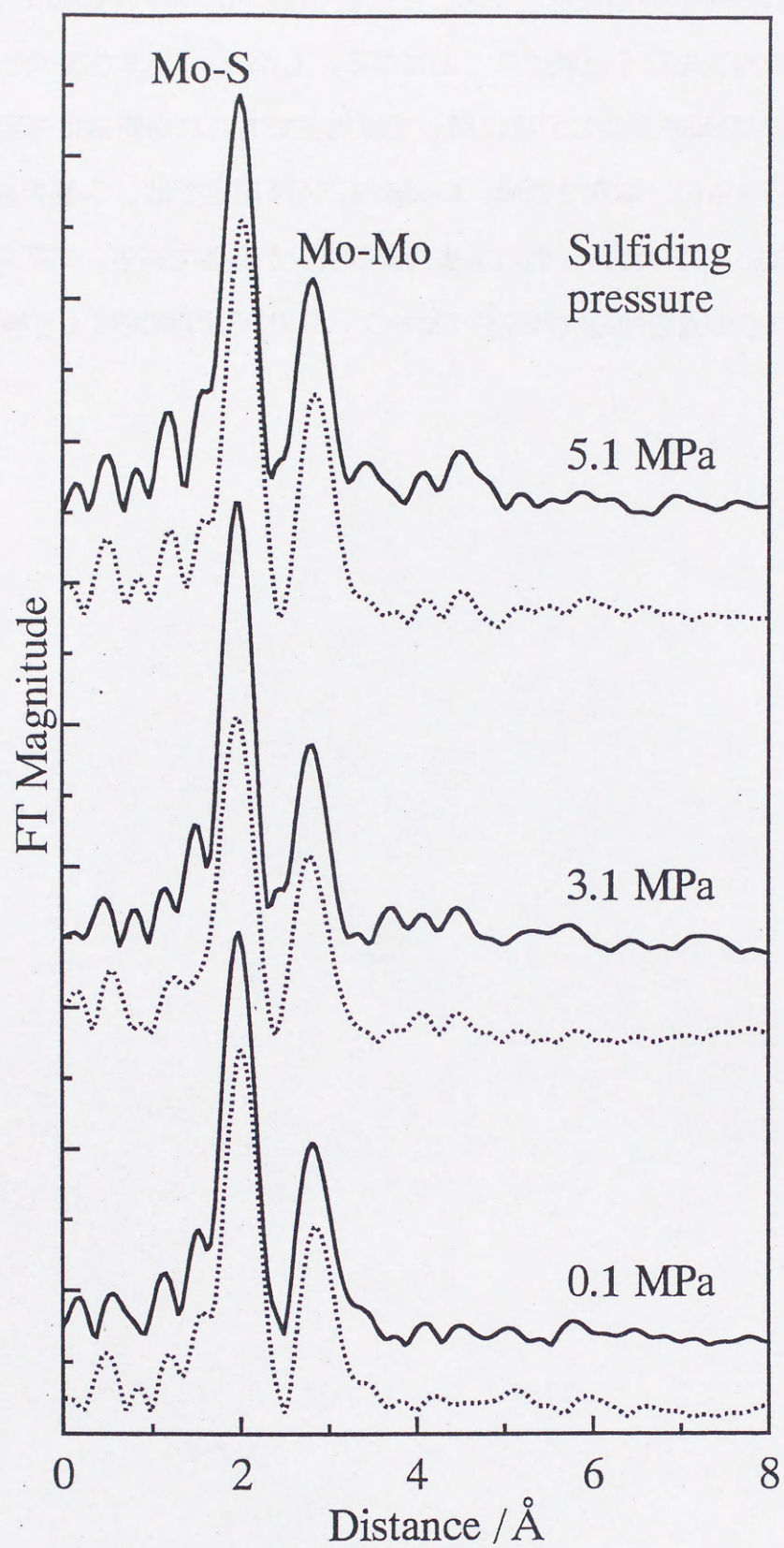


Fig. 2.7 Fourier transforms of Mo K-edge EXAFS of sulfided Co-Mo/Al₂O₃ (—), and Mo/Al₂O₃ (.....)

構造であれば、全てのMoが表面に存在することになり(図2.4)、Mo K-edge EXAFSはMoの配位不飽和サイトの構造を強く反映することになる。しかし、2.3.2で述べたようにMoS₂類似構造の形態、特にMoの凝集の程度に関しては現在でもこれを明確に規定できる結果は得られていない。さらに、本章でのMo K-edge EXAFS測定では、Co側の構造に関する知見は得られていない。このため、別の手法による検討が必要である。本研究では、次章以降において、これらの点をNO及びCOをプローブとしたDRIFT測定により検討した。

2.4 本章のまとめ

本章では、Co-Mo/ Al_2O_3 に0.1~5.1MPaで硫化を施した時のMo周囲の局所構造をEXAFSにより検討した。その結果、先ずCo-Mo/ Al_2O_3 に0.1-5.1MPaで硫化を施すことにより、 Al_2O_3 上に MoS_2 類似の構造が形成していることが明らかとなった。カーブフィッティング法により、Mo-S及びMo-Moシェルの配位数を計算した結果、上記の硫化圧力の範囲で、Mo-Sシェル：5、Mo-Moシェル：2であった。すなわち、いずれのシェルの配位数も硫化圧力によらず一定であることが示された。 MoS_2 類似構造として、スラブ構造或いは一次元鎖構造を仮定し、硫化圧力の影響を検討したところ、前者を仮定した場合には高压硫化によりスラブサイズが変化しないこと、また後者を仮定した場合には高压硫化によっても一次元鎖構造が保持されていることが示された。このことから、いずれの構造を仮定しても、高压硫化によりMoの分散度は変化しないと推定された。

硫化圧力の影響と対比する目的で、Co-Mo/ Al_2O_3 に573~773Kで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定した(硫化圧力：0.1MPa)。上記の硫化温度の範囲で、硫化温度の増加に伴い、Mo-S及びMo-Moシェルの配位数は単調に増加した(Mo-Sシェル：3~5、Mo-Moシェル：1~3)。このことから、硫化温度を変えることで、 MoS_2 類似構造の形態が変化することが推定された。従来の研究結果を考慮すると、低温硫化と高温硫化とでMo-O-Al結合の受ける影響が異なり、これが MoS_2 類似構造の形態の違いとして現れることが推測された。この考えに基づき、常圧硫化と高压硫化とでは、Mo-O-Al結合に及ぼす影響にほとんど違いがないため、高压硫化によっても MoS_2 類似構造の形態が変化しない可能性を指摘した。

本章ではさらに、 MoS_2 類似構造の形態に及ぼすCo添加の影響を検討するため、Mo/ Al_2O_3 に0.1、3.1及び5.1MPaで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定した。そして、上記の硫化圧力の範囲で MoS_2 類似構造が形成すること、Mo-Moシェルの配位数はCo-Mo/ Al_2O_3 とMo/ Al_2O_3 とで違いがないことを明らかにした。すなわち、Mo/ Al_2O_3 にCoを添加しても MoS_2 類似構造の形態(Moの分散度)は変化しないことが示唆された。

引用文献

- 1) B. S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3868 (1981).
- 2) S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, **13**, 127 (1984).
- 3) K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.*, **124**, 416 (1990).
- 4) S. Eijbouts, J. J. L. Heinman, H. J. W. Elzerman, "AKZO CATALYSTS SYMPOSIUM" (1991) p.201.
- 5) S. Srinivasan, A. K. Datye, C. H. F. Peden, *J. Catal.*, **137**, 513 (1992).
- 6) E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.*, **147**, 123 (1994).
- 7) F. Mauge, J. C. Lavalley, *J. Catal.*, **137**, 69 (1992).
- 8) P. Mottner, T. Butz, A. Lerf, G. Ledezma, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8260 (1995).
- 9) A. Lerf, T. Butz, *Angew. Chem. Int. Eng.*, **26**, 110 (1987).
- 10) T. Butz, C. Volgdt, A. Lerf, H. Knozinger, *J. Catal.*, **116**, 31 (1989).
- 11) R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **165**, 184 (1997)
- 12) E. Diemann, Th. Weber, A. Muller, *J. Catal.*, **148**, 288 (1994).
- 13) K. Tohji, Y. Udagawa, T. Kawasaki, K. Mieno, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**(7), 1127 (1988)
- 14) R. A. Dalla Betta, M. Boudart, K. Foger, D. G. Loffer, J. Sanchez-Arrieta. *Rev. Sci. Instrum.*, **55**(12) (1984).
- 15) 宇田川康夫 編, X線吸収微細構造, 学会出版センター (1993).
- 16) 笠原清司, 博士学位論文, 東北大学 (1996).
- 17) S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. Dijk, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **146**, 375 (1994).
- 18) M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger, J. W. Geus, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7862 (1994).

- 19) S. M. A. M. Bouwens, R. Prins, V. H. J. de Beer, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3711 (1990).
- 20) S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, **95**, 123 (1991).
- 21) Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, T. Sato, H. Shimada, A. Nishijima, *Appl. Catal. A:General*, **79**, 145 (1991).
- 22) S. P. A. Louwers, M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan, C. Geantet, R. Prins, *J. Catal.*, **144**, 579 (1993).
- 23) K. Hiroshima, T. Kiyohara, N. Koizumi, T. Shimizu, M. Yamada, *Sekiyu Gakkaishi*, **40**(1), 35 (1997).
- 24) K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada, *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 433 (1997).
- 25) Y. Okamoto, H. Katsuyama, *AIChE J.*, **43**, 2809 (1997).
- 26) T. G. Parham, R. P. Merril, *J. Catal.*, **85**, 295 (1984).
- 27) S. Kasahara, N. Koizumi, M. Yamada, Y. Udagawa, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**(6), 439 (1995).
- 28) B. S. Clausen, H. Topsøe, L. B. Hansen, P. Stoltze, K. Nørskov, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.32, Suppl.32-2 (1993) p.95.
- 29) B. S. Clausen, L. Grabak, H. Topsøe, L. B. Hansen, P. Stoltze, J. K. Nørskov, O. H. Nielsen, *J. Catal.*, **141**, 368 (1993).
- 30) H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, M. Imanaka, T. Kameoka, A. Nishijima, *Catal. Lett.*, **20**, 81 (1993).
- 31) X. Zhao, J. Wei, *J. Catal.*, **147**, 429 (1994).
- 32) T. F. Hayden, J. A. Dummer, *J. Catal.*, **103**, 366 (1987).

第3章 吸着NOのDRIFT測定による配位不飽和サイトの解析

3.1 はじめに

第2章では、Mo周囲の局所構造(MoS₂類似構造)に及ぼす硫化圧力の影響を、Mo K-edge EXAFS測定により検討した。その結果、MoS₂類似構造の形態(Moの分散度)は高圧硫化により変化しないことが推定された。しかし、EXAFSは触媒の表面に必ずしも敏感な手法ではないこと、またCoの構造に関する情報が得られていないことが問題であった。このため、本章ではプローブ分子の吸着を利用したDRIFT測定から、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面、すなわち配位不飽和サイトの分布に関する情報を得ることを目的とした。

Mo系触媒に関して、NO或いはO₂の吸着を利用した配位不飽和サイトの解析はこれまでに多く試みられている。特に、Mo/Al₂O₃に関しては、吸着量と各種反応における活性との相関が指摘されている。例えば、プロピレンの水素化反応(還元処理)¹⁾、シクロヘキサンの脱水素反応(還元処理)²⁾及びベンゾチオフェンのHDS反応(硫化処理)³⁾における活性がNO吸着量と良い相関にあることが報告されている。一方、Co-Mo/Al₂O₃或いはNi-Mo/Al₂O₃に関しては、NO吸着量とHDS活性との間に単純な相関が得られていない。Topsøeらは、全ての配位不飽和サイトが活性サイト形成に関与しているわけではないと考え、Mo及びCoの配位不飽和サイトの分布を検討するため吸着NOのIRスペクトルを測定した⁴⁾。彼らは、Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを単味の触媒との比較からMo及びCoの配位不飽和サイトに吸着したNOに割り当て、Coの添加量を変えた時の各バンドの強度変化を調べた。その結果、チオフェンのHDS反応における活性と良い相関にあるのは、NOの全吸着量やMoの配位不飽和サイトに吸着したNOのバンド強度ではなく、Coの配位不飽和サイトに吸着したNOのバンドの強度であることを見出した。そして、この結果に基づき、助触媒であるCoがHDS活性サイトの形成に関与していると提案した。

NOの吸着を利用した配位不飽和サイトに関する解析に関しては、当研究室においても

独自の成果を挙げている。例えば、KasaharaはCo-Mo/Al₂O₃における前処理の効果を検討するため、Co-Mo/Al₂O₃に硫化(H₂S/H₂気流中)、還元(H₂気流中)、或いはこれらを組み合わせた処理を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを測定している^{5),6)}。そして、Topsøeらと同様の手法でIRバンドを帰属し、Coの配位不飽和サイトの占める割合が硫化>硫化後還元>還元後硫化の序列となることを明らかにした。これは、高圧下のベンゾチオフェンのHDS反応における活性(NO吸着量当たりのHDS活性)の序列と一致しており、両者の間に相関があることを見出した。

以上の結果は、いずれも常圧で処理したCo-Mo/Al₂O₃に関してではあるが、HDS活性との相関を検討するためには配位不飽和サイトの分布を明らかにする必要があることを示唆している。特に、Coの配位不飽和サイトに吸着したNOに帰属されるバンドの強度(或いは相対強度)がHDS活性と相関することが見出されており、高圧硫化によりこれがどのような影響を受けるのかに興味を持たれる。以上の点を考慮して、本章では先ず、Co-Mo/Al₂O₃に0.1~8.1MPaで硫化を施した時の配位不飽和サイトの分布をNOをプローブ分子に用いたDRIFT測定から明らかにすることを試みた。さらに、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和度を検討するため、DRIFT測定とは別にNO吸着量を測定した。

3.2 実験方法

3.2.1 吸着NOのDRIFT測定

触媒に吸着したNOのFT-IRスペクトルを拡散反射法により測定した。FT-IR分光器には広帯域MCT検出器を備えたFTS-6000(Bio-Rad社製)を用い、拡散反射装置にはSelector(Specac社製)を用いた。FT-IR分光器の測定パラメータは、移動鏡の掃引速度：20kHz、ローパスフィルタ：5kHz、分解能： 4cm^{-1} 、積算回数：100とした。

本研究では、触媒を高圧で硫化するための*in-situ* DRIFTセル(図3.1)及び処理ライン(図3.2)を設計、試作した。このDRIFTセルはステンレス(SUS 316)製であり、赤外線透過用窓として、 CaF_2 ディスク(直径：20mm、厚さ：4mm)、或いはZnSeディスク(直径：20mm、厚さ：6mm)を備えている。前者を用いた場合は5.1MPaまでの圧力に、また後者を用いた場合は8.1MPaまでの圧力に耐えることができる。触媒の加熱はカートリッジヒーターを用いてセル自体を加熱することにより行った。その際、触媒の温度はサンプルホルダー直下に配置した熱電対により測定した。また、本研究で用いた処理ラインは硫化後、触媒を空気に曝すことなくNOをDRIFTセルに導入することができる。

次に、吸着NOのDRIFTスペクトルの測定手順について説明する。まず、触媒を乳鉢で均一に粉碎し、これをDRIFTセル(サンプルホルダー)に充填した。DRIFTセルを処理ラインに取り付け、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中(0.1~8.1MPa、30ml/min—STP)、触媒を673Kまで加熱した(20K/min)。1時間経過後、室温まで降温してから5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流をHe気流に切り換え(0.1MPa、30ml/min—STP)、DRIFTセルを分光器の試料室に設置した。そして、NO吸着前のDRIFTスペクトルをシングルビーム法で測定してから、NOをパルス状(10%NO/He、5.1ml)でDRIFTセルに導入した。各パルス毎にDRIFTスペクトルを測定し、吸着NOのIRバンドの強度が一定となるまでパルス状導入を繰り返した。

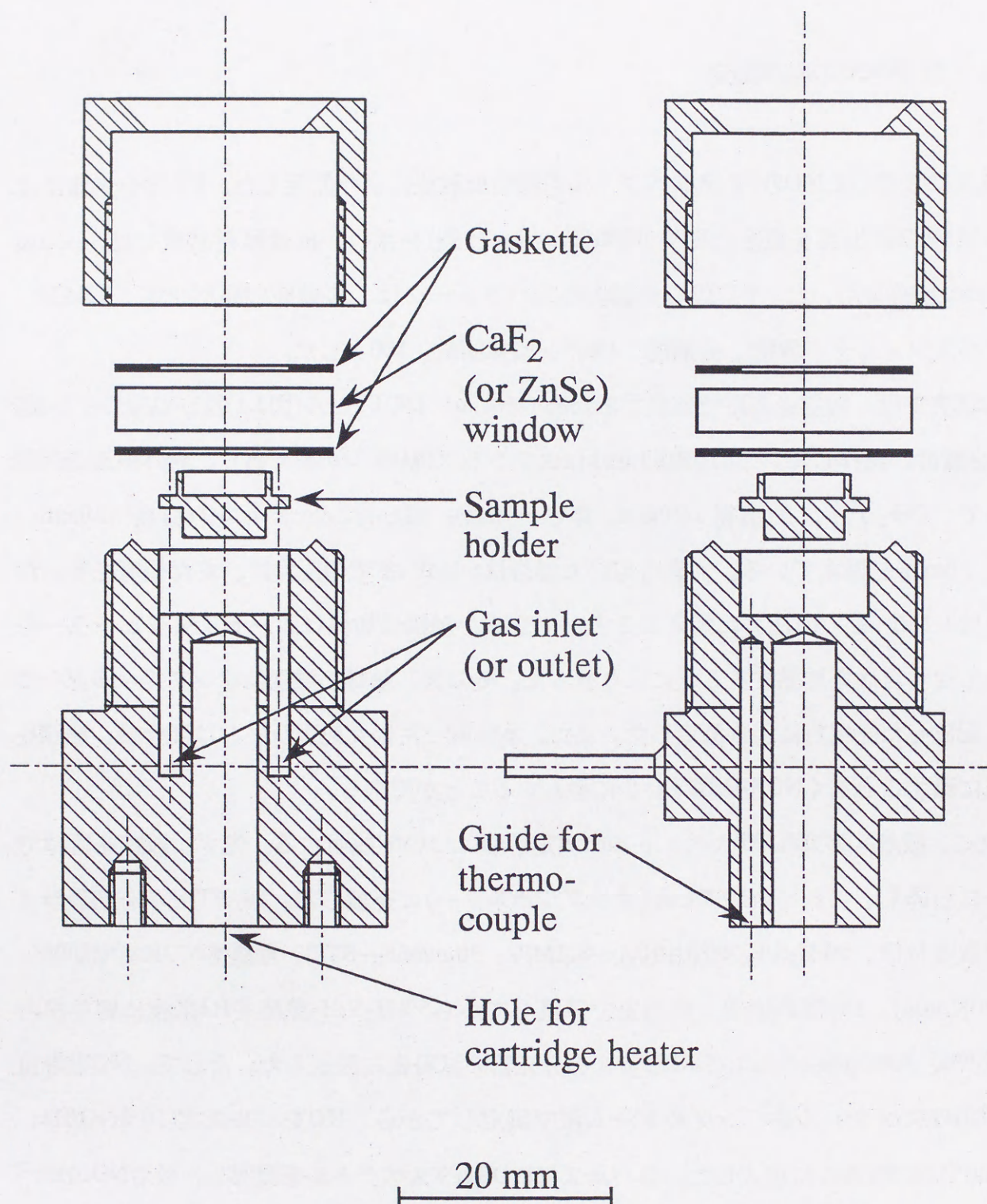


Fig. 3.1 High pressure DRIFT cell

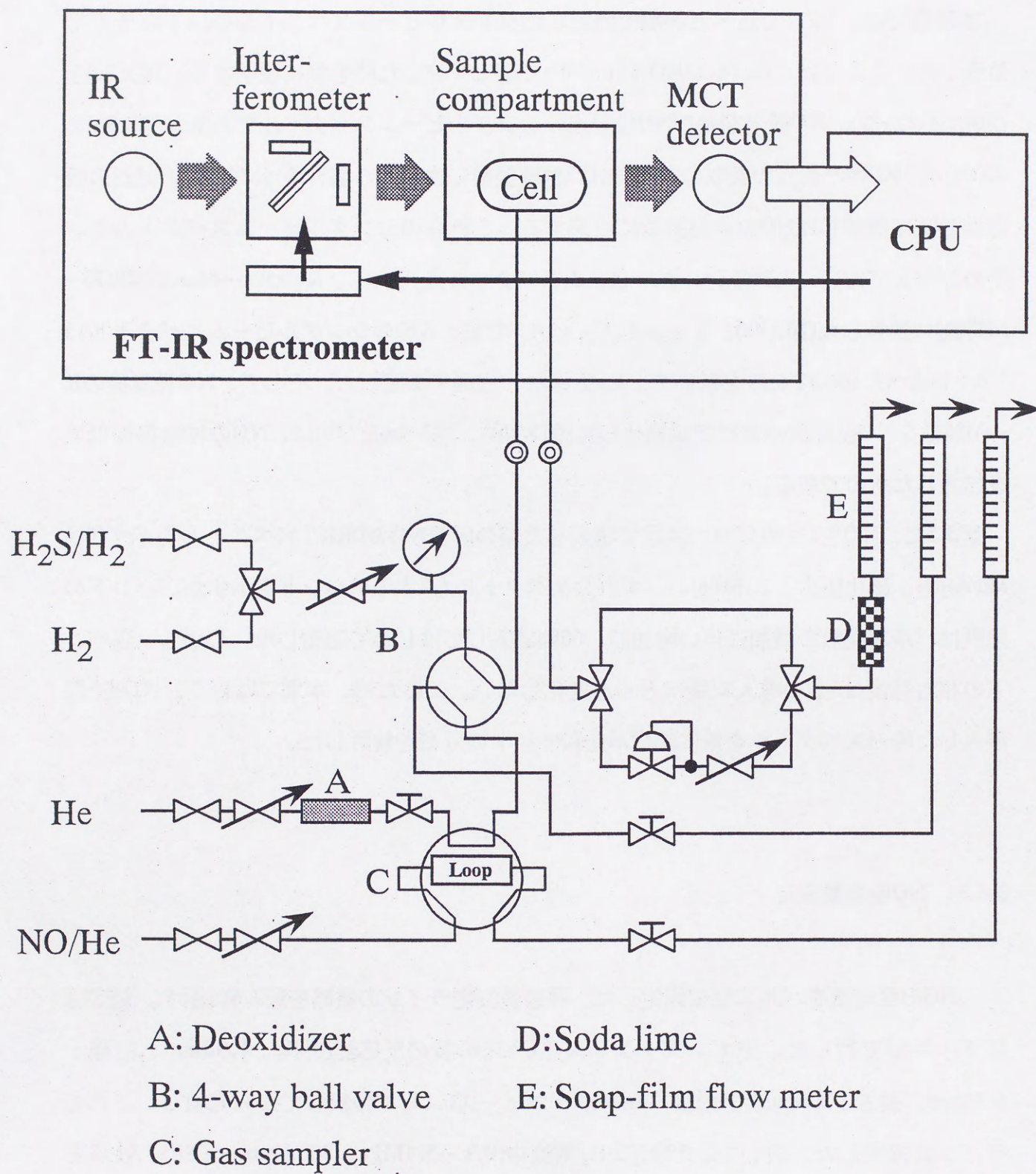


Fig. 3.2 Schematic diagram of apparatus for pulse adsorption and DRIFT measurement

3.2.2 DRIFTスペクトルの演算

本研究では、3.2.1で述べた手順で測定したシングルビームスペクトルを以下の手順で処理した。ここでは、Co-Mo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化を施した時を例に説明する。図3.3a)及びb)はそれぞれ、NO吸着前及びNO吸着後のシングルビームスペクトルである。図3.3a)の4000から3000cm⁻¹付近の吸収はAl₂O₃のOH伸縮振動に由来し、図3.3b)の2000cm⁻¹付近の吸収は触媒に吸着したNOの伸縮振動に由来する。これらのシングルビームスペクトルを、予め測定しておいたKBrのシングルビームスペクトルを用いて、Kubelka—Munk関数(K—M関数)に変換した(図3.4a)、 $f_{1, K-M}$ 及び $f_{2, K-M}$ 。なお、KBrのシングルビームスペクトルは3.2.1で述べたDRIFTセルを用いて、He気流中、室温で測定した。そして、NO吸着後のK—M関数をNO吸着前のそれで規格化した(図3.4b))。図3.4a)及びb)は、NOの伸縮振動領域を拡大したものである。

図3.5に、NOを1~60回パルス状で導入した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを示す(Co-Mo/Al₂O₃、硫化圧力：1.1MPa)。いずれのスペクトルも2本のIRバンドを示すが、バンドの強度はパルス回数の増加に伴い増加し、60回導入してはじめて飽和した。しかし、各バンドの相対強度は5回の導入以降ほとんど変化しない。このため、本章では以下、NOを5回導入した時のスペクトルを基に配位不飽和サイトの分布を検討した。

3.2.3 NO吸着量測定

NOの吸着量をパルス法で測定した。吸着量測定ラインの概略を図3.6に示す。測定は以下の手順で行った。まず、ステンレス(SUS316)製の反応器(外径：4.93mm、内径：6.35mm、長さ：200mm)に触媒0.10gをガラスビーズ0.15gで希釈してから充填し、これをラインに接続した。続いて、5%H₂S/H₂気流中(0.1~5.1MPa、30ml/min—STP)、触媒を673Kまで加熱した(20K/min)。2時間経過後、室温まで降温してから、5%H₂S/H₂気流をHe気流に切り替えた(0.1MPa、30ml/min—STP)。以上の操作の後、NOをパルス状(10%NO/He、2.1ml)で触媒層に導入した。各パルス毎に触媒層を通過したNOの量を熱伝導度検出器

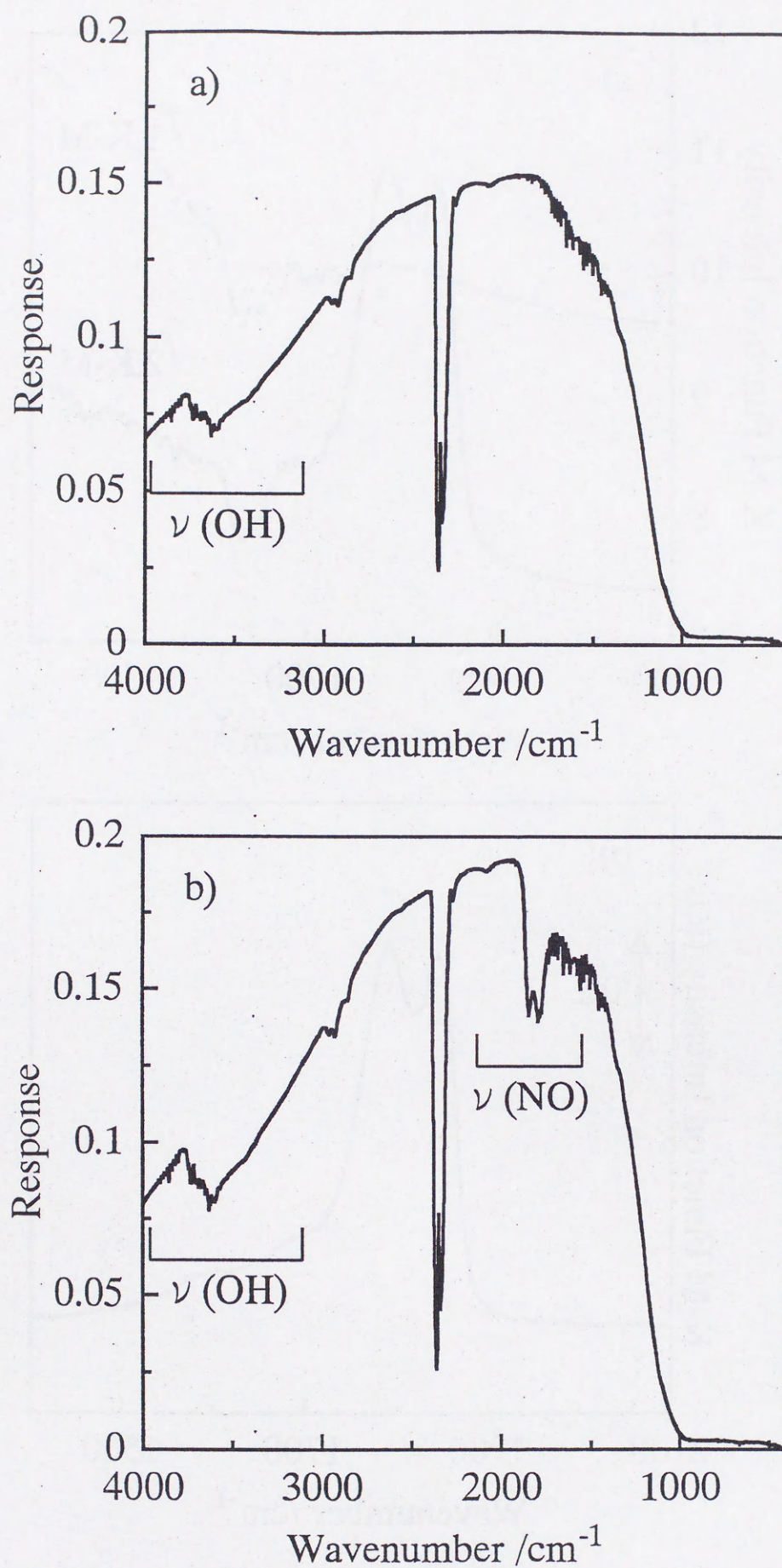


Fig. 3.3 DRIFT spectra of Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1MPa(mid-IR region)
a)Before NO adsorption(f_1), b)After NO adsorption(f_2)

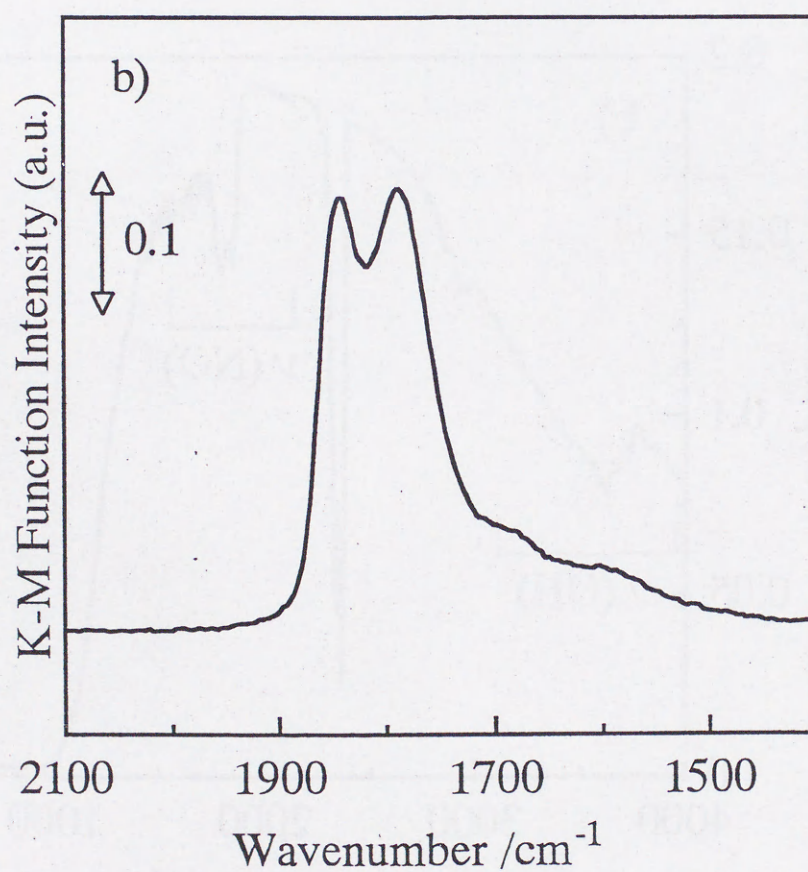
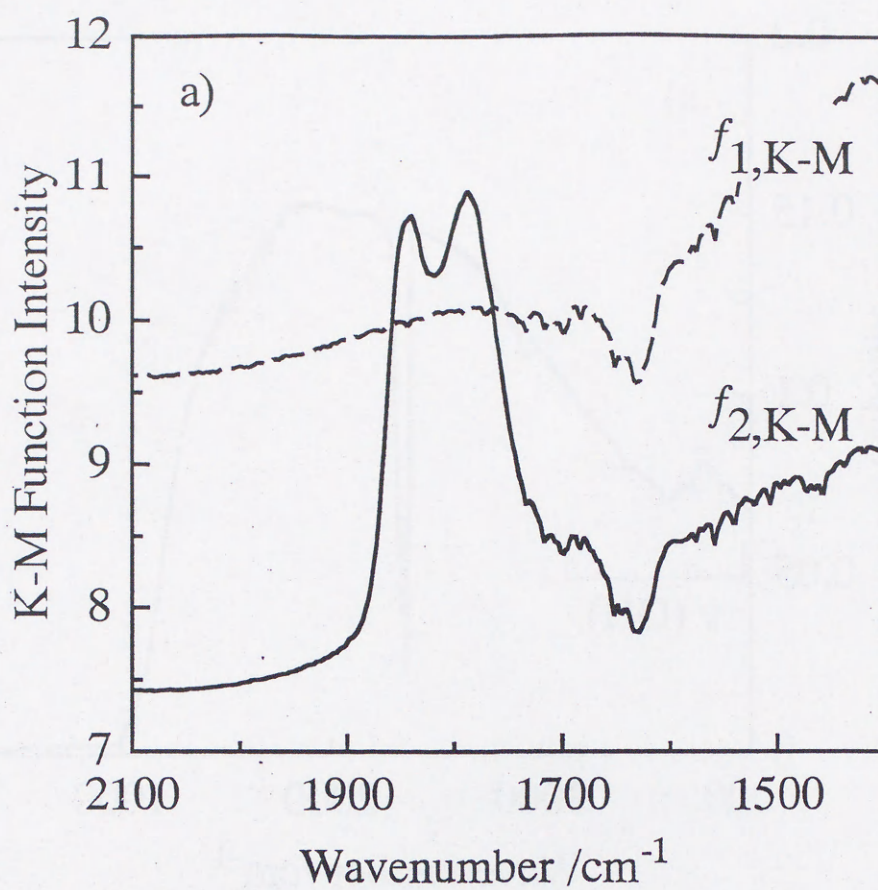


Fig. 3.4 DRIFT spectra of Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1MPa(ν (NO) region)

a) $f_{1,K-M} = [1 - (f_1/f_b)]^2 / [2(f_1/f_b)]$, $f_{2,K-M} = [1 - (f_2/f_b)]^2 / [2(f_2/f_b)]$

b) $f_{2,K-M} / f_{1,K-M}$

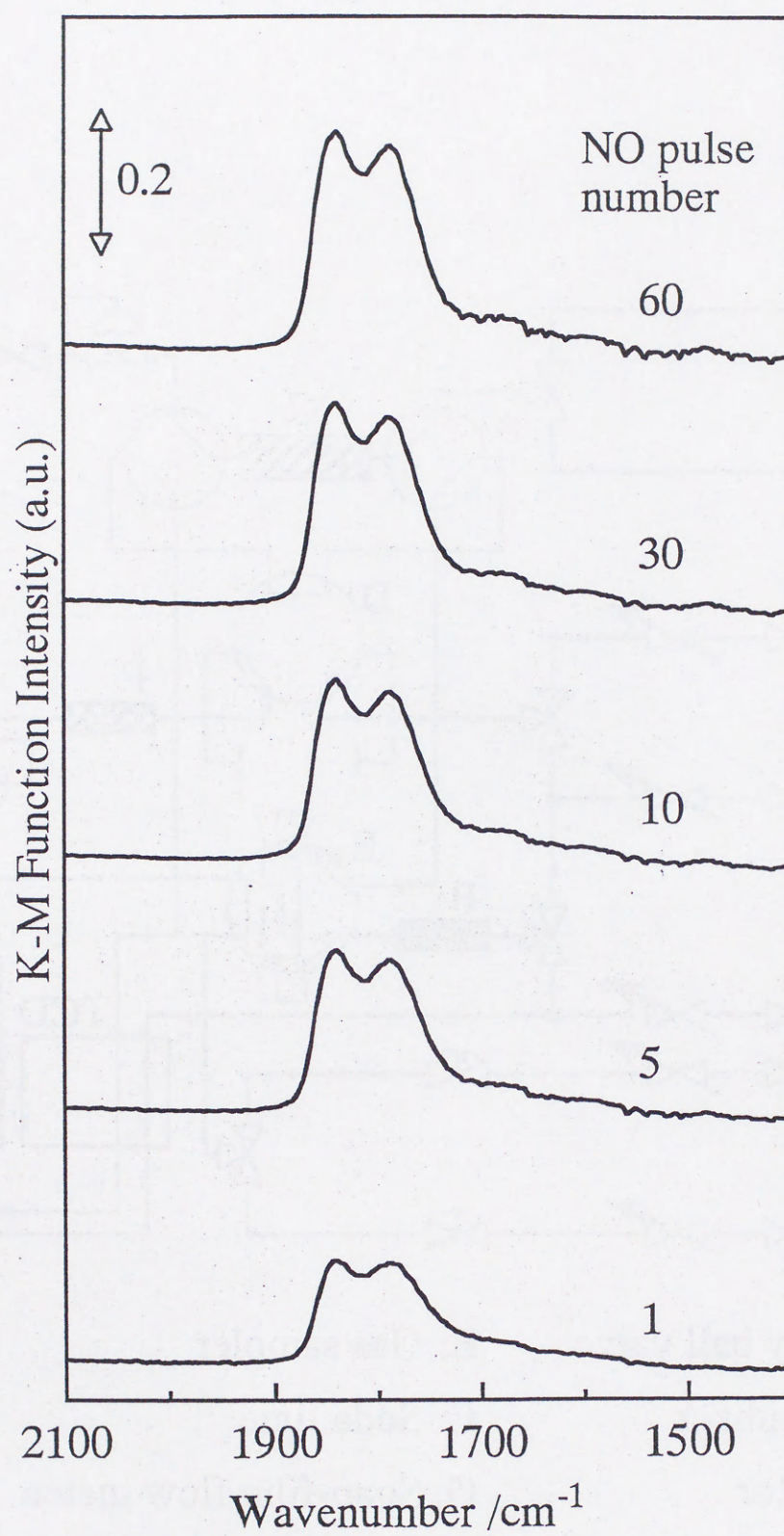
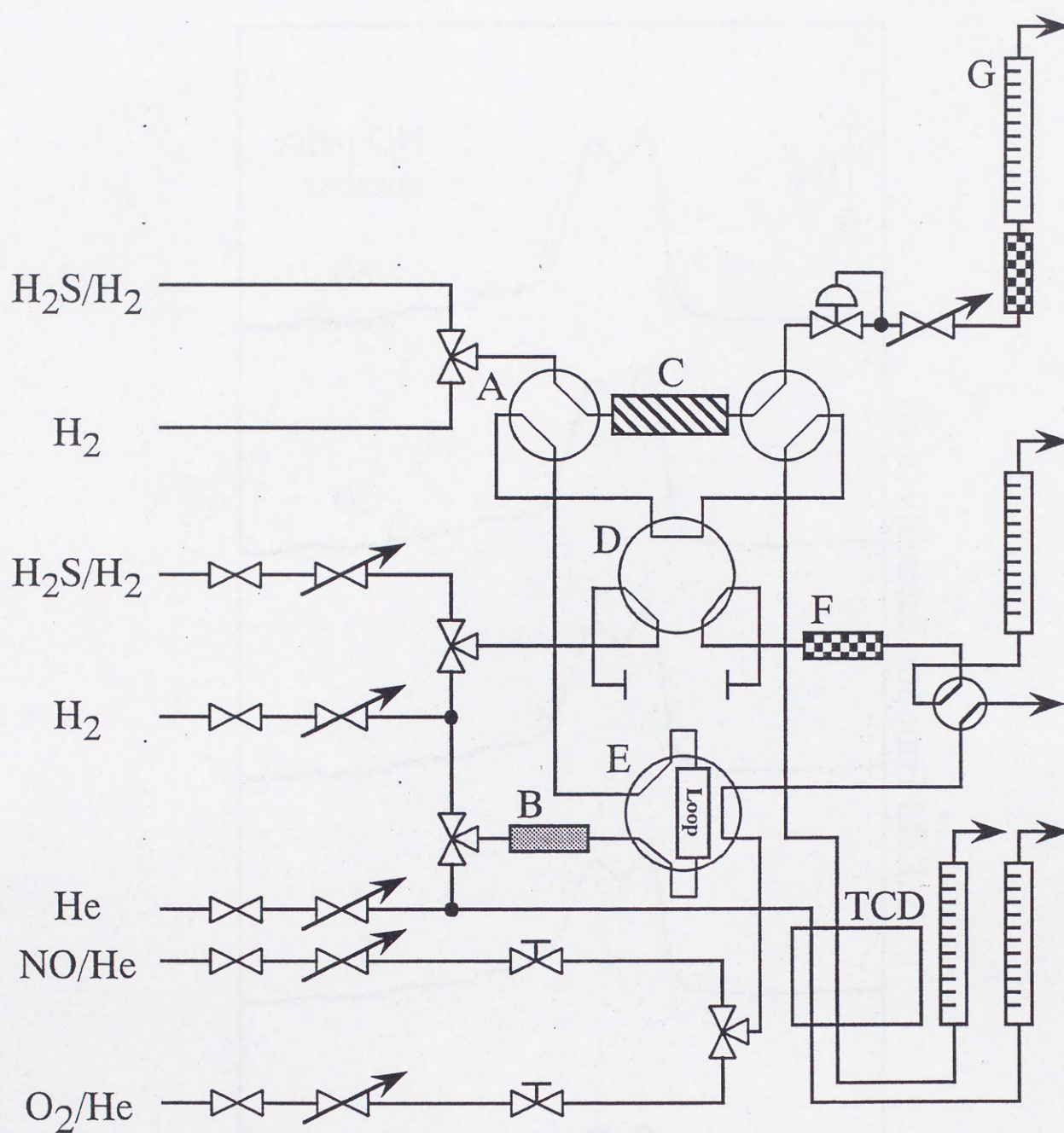


Fig. 3.5 Dependency of IR bands intensity on NO pulse number(5.1 ml/pulse)
Catalyst: Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa



- | | |
|---------------------|-------------------------|
| A: 4-way ball valve | E: Gas sampler |
| B: Deoxidizer | F: Soda lime |
| C: Reactor | G: Soap-film flow meter |
| D: 6-way ball valve | |

Fig. 3.6 Schematic diagram of apparatus for pulse adsorption measurement

を備えたガスクロマトグラフGC-4A(島津製作所製)で定量し、その量が一定となるまでパルス状導入を繰り返した。各パルス毎の吸着量を合計して全吸着量を求めた。

3.2.4 触媒

第2章と同様に、市販のCo-Mo/Al₂O₃(日本ケッチェン社製、KF-742)とincipient wetness法で調製した自製のものをを用いた。これらの組成を以下に記す。なお、以下、単に”Co-Mo/Al₂O₃”と記した場合には自製の触媒を用いたこととする。

市販触媒

Co-Mo/Al₂O₃(CoO : 4.42wt%、MoO₃ : 14.9wt%)

自製触媒

Co-Mo/Al₂O₃(CoO : 4.42wt%、MoO₃ : 14.9wt%)

Mo/Al₂O₃(MoO₃ : 15.8wt%)

Co/Al₂O₃(CoO : 5.2wt%)

3.3 結果及び考察

3.3.1 高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトル

本章では、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布を明らかにするため、先ずCo-Mo/Al₂O₃に0.1から8.1MPaで硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを測定した(図3.7)。Co-Mo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した時のスペクトルには3本のIRバンドが現れるが、その波数は高波数側から1848、1790、及び1700cm⁻¹である。これは、Topsøeら⁴⁾或いはその他の研究者によって報告されている値とほぼ一致する⁵⁾⁻¹²⁾。これに対して、硫化圧力が1.1MPaの時のDRIFTスペクトルは、0.1MPaの時のそれと明らかに異なることが分かる。すなわち硫化圧力を1.1MPaとすると3本のバンドの強度はいずれも減少するが、特に1700cm⁻¹のバンドの強度減少が著しく、スペクトル上にほとんど確認することができない。一方、3.1MPa、5.1MPa及び8.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは、1.1MPaの時のそれとほとんど違いはない。第1章で述べたように、Co-Mo/Al₂O₃に関する従来のキャラクターゼーションは硫化圧力が常圧のものに限られていたが、本研究では常圧硫化(0.1MPa)と高圧硫化(≥1.1MPa)とで、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布が異なることが明らかとなった。なお、硫化圧力を0.5MPaとした時のスペクトルは0.1MPaとした時の特徴を強く残している。Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトは0.5MPaと1.1MPaとの間で、急激に変化すると言える。

また、図3.7の結果をEXAFSの結果(第2章)と比較すると興味深いことが分かる。つまり、Co-Mo/Al₂O₃のMo K-edge EXAFSは常圧硫化と高圧硫化とで違いがないことを述べた。これに対して、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルは常圧硫化と高圧硫化とで明らかに異なる。Mo K-edge EXAFSは触媒に含まれる全てのMoの平均的な配位構造を反映するが、吸着NOのDRIFT測定からは触媒の配位不飽和サイトに関する情報が選択的に得られる。このことから、高圧硫化により、Co-Mo/Al₂O₃のMoの平均的な配位構造は変化しないが、表面は変化することが示唆される。

では、図3.7に示した吸着NOのDRIFTスペクトルは高圧硫化によってのみ得られるので

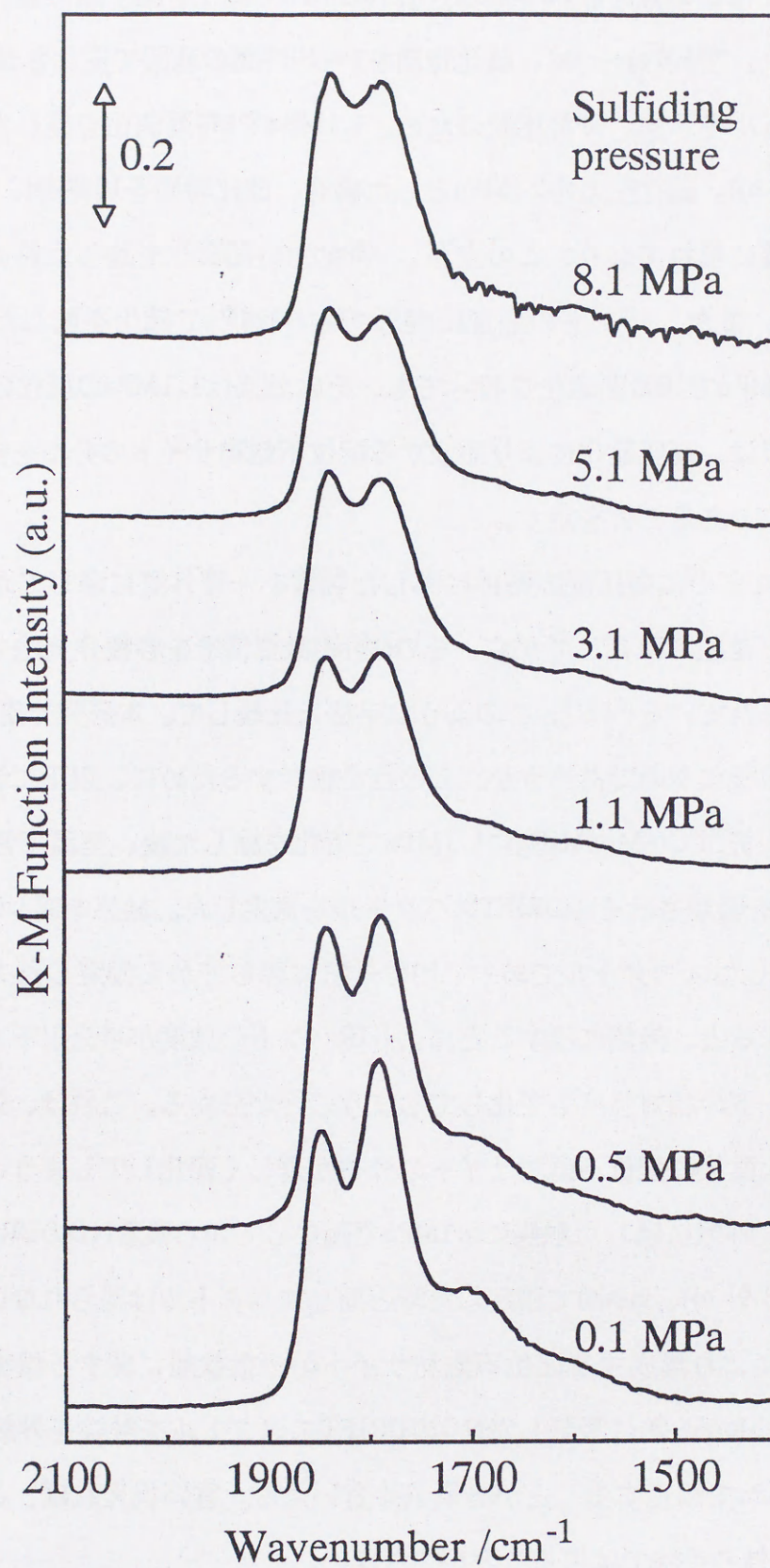


Fig. 3.7 DRIFT spectra of NO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

あろうか。本章ではこの点を、Co-Mo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施す際の硫化時間を変えた測定から検討した。図3.8 c)~e)に、硫化時間を1~10時間の範囲で変化させた時の吸着NOのDRIFTスペクトルを示す。また比較のため、1.1MPaで1時間硫化を施した時のスペクトルも示した(図3.8 a))。硫化圧力を0.1MPaとした場合、硫化時間を10時間にしても1700cm⁻¹にIRバンドが明確に現れており、この点が1.1MPaで1時間硫化を施した時のスペクトルと明らかに異なる。また、バンドの強度に関しても1.1MPaで硫化を施した時のほうが弱い。つまり、0.1MPaで10時間硫化を行っても、その効果は1.1MPaの硫化の効果には及ばない。以上の結果は、高圧硫化により形成する配位不飽和サイトの分布を検討する上で、高圧硫化が不可欠であることを示す。

ところで、これまでに高圧反応条件に曝した触媒を一度外気に曝してから、或いは外気に曝した後再び常圧で硫化してから、その(表面)微細構造を各種分光法で検討した研究がいくつか報告されている¹³⁾⁻¹⁷⁾。このような手法と比較して、本研究で用いた*in-situ*測定法の利点とはどのようなものであろうか。この点を検討するために、以下に述べる測定を試みた。すなわち、先ずCo-Mo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化を施した後、室温で常圧の外気に曝し、それからNOを吸着させそのDRIFTスペクトルを測定した。結果を図3.9に示す。図3.9 a)は*in-situ*で測定したスペクトルであり、b)は外気に曝してから測定したスペクトルである。両者を比較すると、外気に曝すことによりIRバンドの強度が半分以下となってしまうのに加えて、バンドの相対強度も変化してしまうことが分かる。これは、外気に曝すことによって高圧硫化直後の配位不飽和サイトの分布が著しく変化してしまうことを示している。さらに、一度外気に曝した触媒に0.1MPaで硫化してから吸着NOのDRIFTスペクトルを測定しても(図3.9 c))、*in-situ*で測定した時と同じスペクトルは得られない。以上の結果から、高圧硫化により形成する配位不飽和サイトの分散状態に関する情報を得るためには、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルを触媒を外気に曝することなく、すなわち*in-situ*で測定することが必須条件といえる。言い換えれば、このような情報は*in-situ*測定法以外の手法では得ることができない。

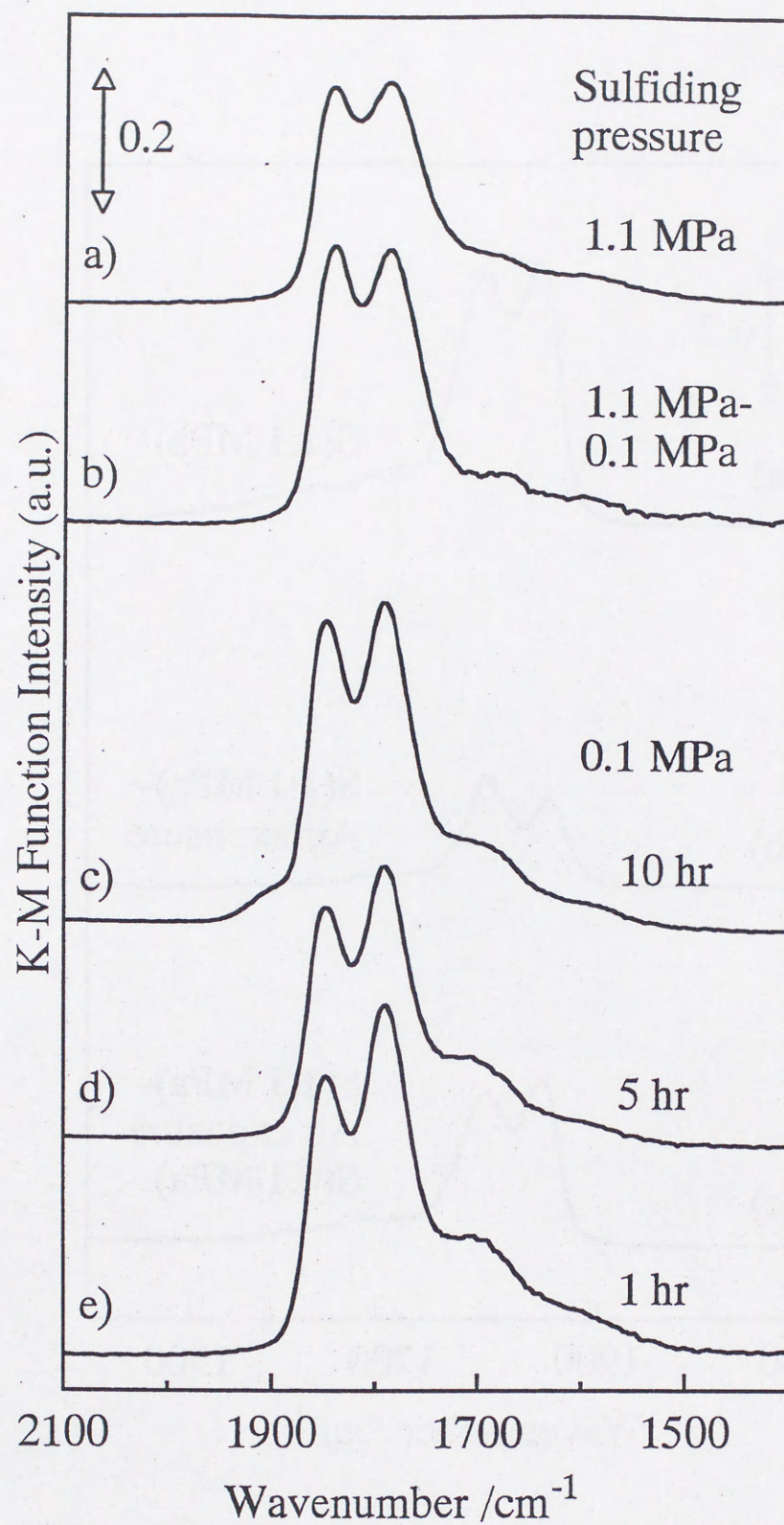


Fig. 3.8 Effect of a sulfiding duration on DRIFT spectrum of NO adsorbed on Co-Mo/ Al_2O_3

a)sulfided at 1.1 MPa for 1 hr, b)sulfided at 0.1 MPa for 1 hr after a), c) sulfided at 0.1 MPa for 10 hr, d)sulfided at 0.1 MPa for 5 hr, and e) sulfided at 0.1 MPa for 1 hr

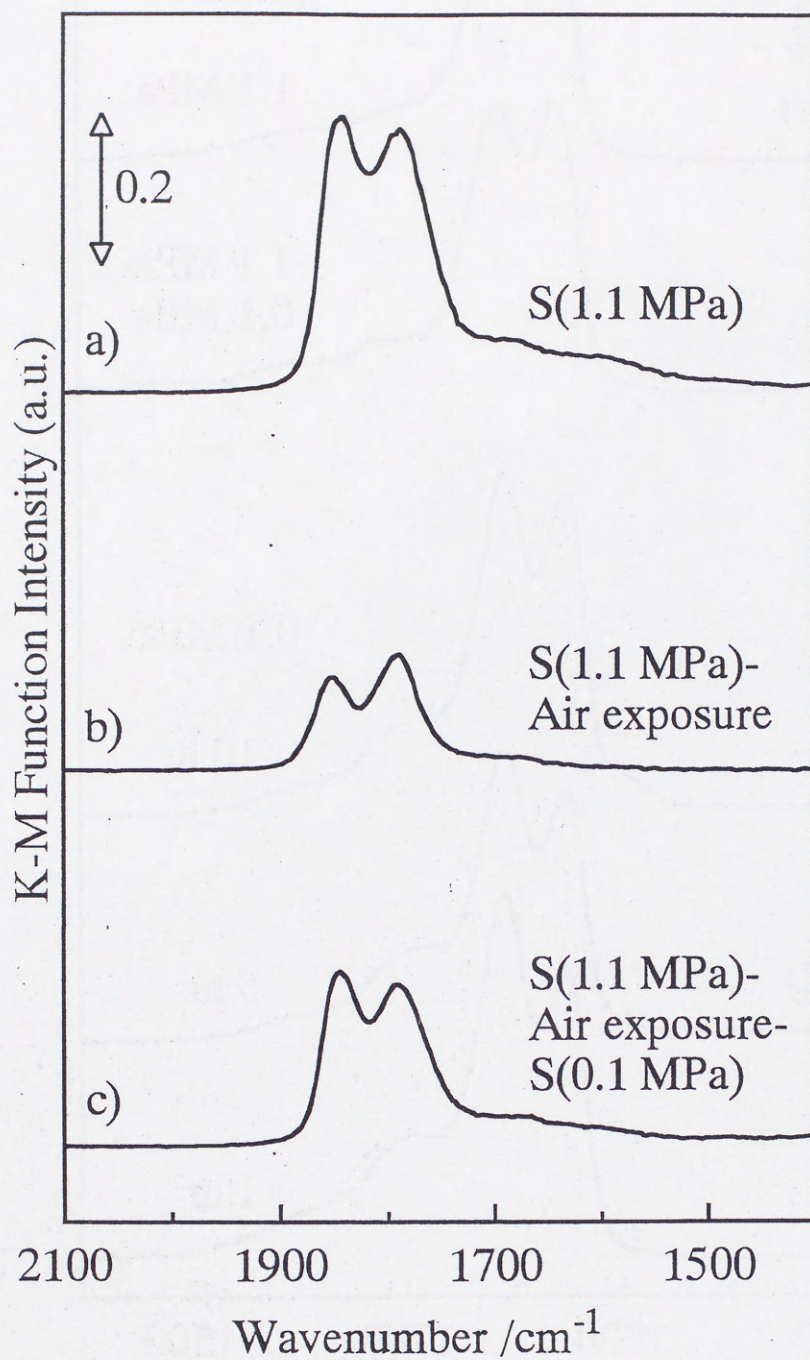


Fig. 3.9 Effect of an exposure to the air after high pressure sulfiding on DRIFT spectrum of NO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃

a)sulfided at 1.1 MPa for 1 hr, b)exposed to the air for 10 min after a), and c)sulfided at 0.1 MPa for 1 hr after b)

3.3.2 吸着NOのDRIFTスペクトルに及ぼす硫化後の雰囲気及びその圧力の影響

以上に述べたように、硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布は高压硫化により変化すると推定される。しかし、本研究では高温・高压で硫化したCo-Mo/Al₂O₃を室温・常圧のHe雰囲気に曝してから吸着NOのDRIFTスペクトルを測定しており、触媒の硫化時とDRIFTスペクトルの測定時とでは触媒が曝される雰囲気、温度及び圧力が異なる。ここでは、雰囲気及びその圧力の影響を検討するため、高压硫化後の雰囲気及びその圧力を変化させた時のDRIFTスペクトルを測定した。

図3.10に、市販のCo-Mo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化を施した後、1.1MPa(図3.10 b))或いは3.1MPa(図3.10 c),d))で還元した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを示す。また、比較のため硫化のみを施した時のスペクトルを図3.10 a)に示した。この図から、硫化後1.1MPaで還元した時のスペクトルには違いが現れないが、還元圧力を3.1MPaとするとIRバンドの相対強度が変化することが分かる。すなわち、硫化後の還元により1850cm⁻¹付近のバンドの相対強度が減少し、逆に1700cm⁻¹付近のバンドの相対強度が増加する。但し、この変化は還元時間が2時間程度ではそれほど顕著に現れない。このように、硫化後Co-Mo/Al₂O₃を厳しい還元雰囲気(3.1MPa、10時間)に曝すことではじめてバンドの相対強度に変化が現れることから、Co-Mo/Al₂O₃の硫化時と測定時の雰囲気の違いはスペクトルに顕著な影響を及ぼさないと推定される。また、図3.10は高压硫化後Co-Mo/Al₂O₃が高压の還元雰囲気に曝されることで配位不飽和サイトの分布がどのように変化するかを示している。この観点から見れば、高压硫化により形成する配位不飽和サイトの分布は少なくとも短時間還元雰囲気に曝された程度では安定であると推定される。しかし、長時間高压の還元雰囲気に曝された場合には、配位不飽和サイトの分布が変化すると推定される。

次に、雰囲気の圧力の影響を検討するため、Co-Mo/Al₂O₃を1.1MPaで硫化した後0.1MPaで硫化した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを測定した(図3.8 b))。これを図3.8 a)或いはc)~e)と比較すれば、IRバンドの相対強度は高压硫化後の常圧硫化によって変化しないことが分かる(但し、強度はやや増加する)。このことから、高压硫化により形成する配位不飽和サイトの分布はその後の常圧の硫化によって可逆的には変化しないと推定される。この推定に基づけば、Co-Mo/Al₂O₃の硫化時と測定時の雰囲気の圧力の違いはスペクトルに顕

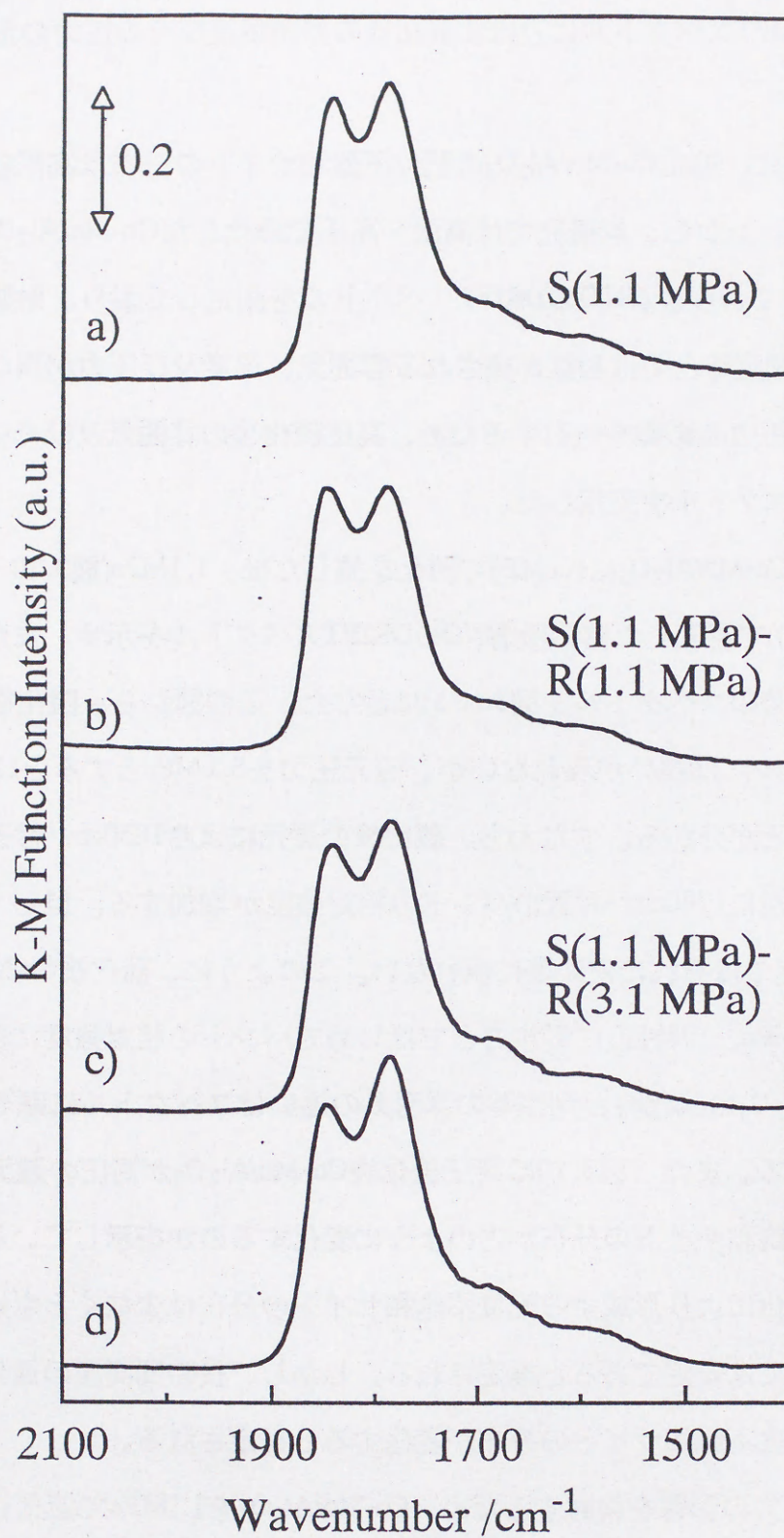


Fig. 3.10 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided, and sulfided then reduced Co-Mo/Al₂O₃(commercial)

a)sulfided at 1.1 MPa for 1 hr, b)reduced at 1.1 MPa for 1 hr after a), c) reduced 3.1 MPa for 2 hr after a), and d)reduced 3.1 MPa for 10 hr after a)

著な影響を及ぼさないと考えられる。

以上、硫化時と測定時の雰囲気及びその圧力の違いが吸着NOのDRIFTスペクトルに及ぼす影響について述べた。本来であれば、雰囲気の温度の違いについても検討する必要があるが、次章で述べるように硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNO種は約373Kで脱離するため、本研究ではこの点を検討することはできなかった。このため、雰囲気の温度が異なることの影響は明らかではない。

3.3.3 高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃のNO吸着量

3.3.1及び3.3.2では、硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響について検討した。本章ではさらに、硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和度に及ぼす硫化圧力の影響を検討するため、0.1～5.1MPaで硫化したCo-Mo/Al₂O₃のNO吸着量を測定した。

図3.11に、Co-Mo/Al₂O₃に0.1から5.1MPaで硫化を施した時のNO吸着量を示す。Co-Mo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した時のNO吸着量は6.45ml/g-cat.であり、仮にNOがジニトロシル型で配位不飽和サイトに吸着するとすれば(この仮定に関しては再度3.3.5で触れる。また、第4章でより詳細に検討する)、この値は、活性金属(Co及びMo)6.3個につき1つ配位不飽和サイトが形成することを意味する。1.1MPaで硫化を施した時のNO吸着量は0.1MPaの時の約70%であり、1.1から5.1MPaの範囲で、NO吸着量はほぼ一定である。高圧硫化に伴うNO吸着量の減少は、図3.7においてIRバンドの強度、特に1700cm⁻¹のバンドの強度が減少することと対応している。従って、吸着NOのDRIFT測定及びNO吸着量測定の結果を併せれば、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことにより配位不飽和サイトの数が減少するとともに配位不飽和サイトの分布が変化すると推定される。

3.3.4 高圧硫化Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトル

3.3.1で述べた硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を明らかにするた

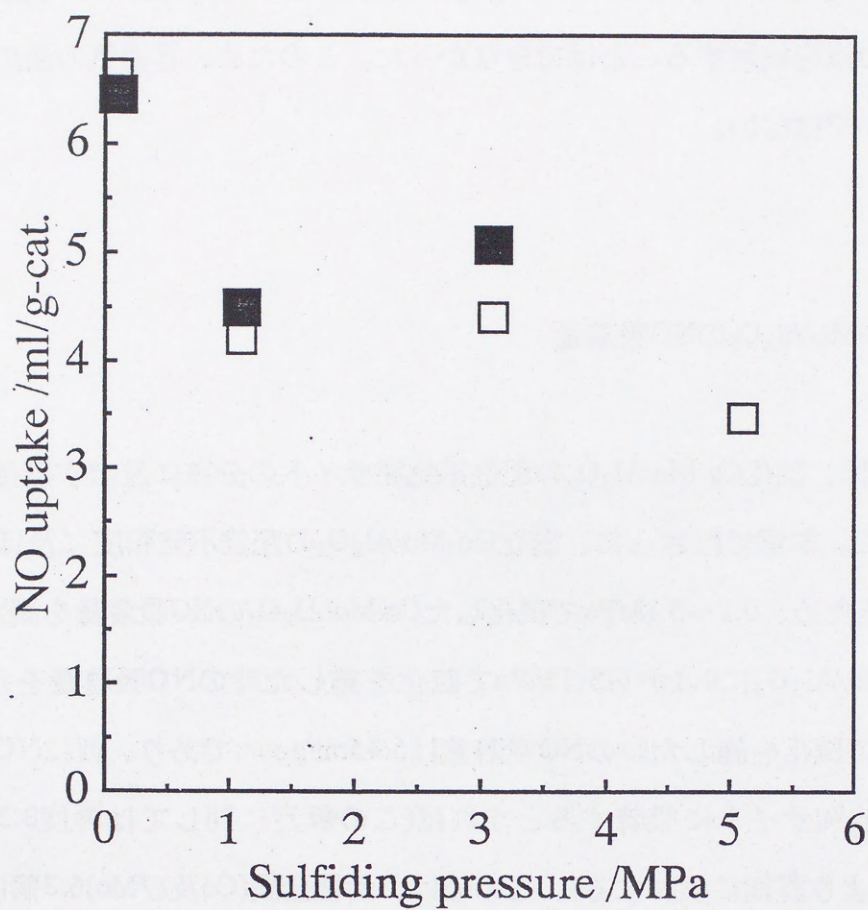


Fig. 3.11 Amount of NO adsorbed on home-made(■), and commercial(□)Co-Mo/ Al_2O_3 sulfided at high pressure

めには、Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属する必要がある。常圧硫化触媒に関しては、これまで、IRバンドの帰属は単味の触媒(Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃)との比較からなされてきた^{4), 12), 18)}。この従来の手法に従ってCo-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属するため、本節ではMo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃に高圧硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを測定した。Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃のスペクトルをそれぞれ、図3.12及び図3.13に示す。

まず、Mo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した時のDRIFTスペクトルは、1780及び1680cm⁻¹にIRバンドを示す(図3.12)。これまでに、Mo/Al₂O₃に吸着したNOはダブルットバンドを示すこと¹⁹⁾、これは高温(<673K)の排気によっても除去できないことが示されている²⁰⁾。このため、上記のバンドはMoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOの対称伸縮振動(1780cm⁻¹)、及び逆対称伸縮振動(1680cm⁻¹)に帰属されている^{4), 21), 22)}。さらに、1.1から5.1MPaで硫化を施した時のスペクトルはいずれも2本のバンドを示すことから、高圧硫化Mo/Al₂O₃においても、NOはMoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着すると考えられる。但し、硫化圧力の増加に伴いバンドの強度は減少し、低波数側のバンドの相対強度が増加する。特に、0.1MPaと1.1MPaとの間で顕著な違いが見られる。これらのことから、Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことにより、NOの吸着状態、例えばジニトロシル種の結合角が変化すると推定される。これは、高圧硫化によりMoの配位不飽和構造が変化することを意味する。第2章では、高圧硫化と常圧硫化とでMo/Al₂O₃のMo K-edge EXAFSにほとんど違いがないことを述べた。EXAFSとDRIFT測定の結果をあわせると、Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことにより、Mo周囲の平均的な微細構造は変化しないがMoの配位不飽和構造は変化することが示唆される。

Co/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した場合には1840及び1770cm⁻¹にIRバンドが出現し(図3.13)、これらはCoの配位不飽和サイト吸着したジニトロシル種に由来すると推定されている⁴⁾。1.1から5.1MPaで硫化を施した場合にも2本のバンドが現れることから、高圧硫化を施した場合にも、NOはCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着すると考えられる。但し、硫化圧力の増加に伴いバンドの強度が減少し、同時に低波数側のバンドの相対強度が増加することが分かる。この変化はMo/Al₂O₃のそれと定性的に同じであるが、Co/Al₂O₃では、3.1MPaで硫化を施した時のスペクトルと5.1MPaの時のそれとの間に顕著な違いが見られる。Co/Al₂O₃では、硫化圧力が3.1MPaを超えると、Coの配位不飽和構造が変

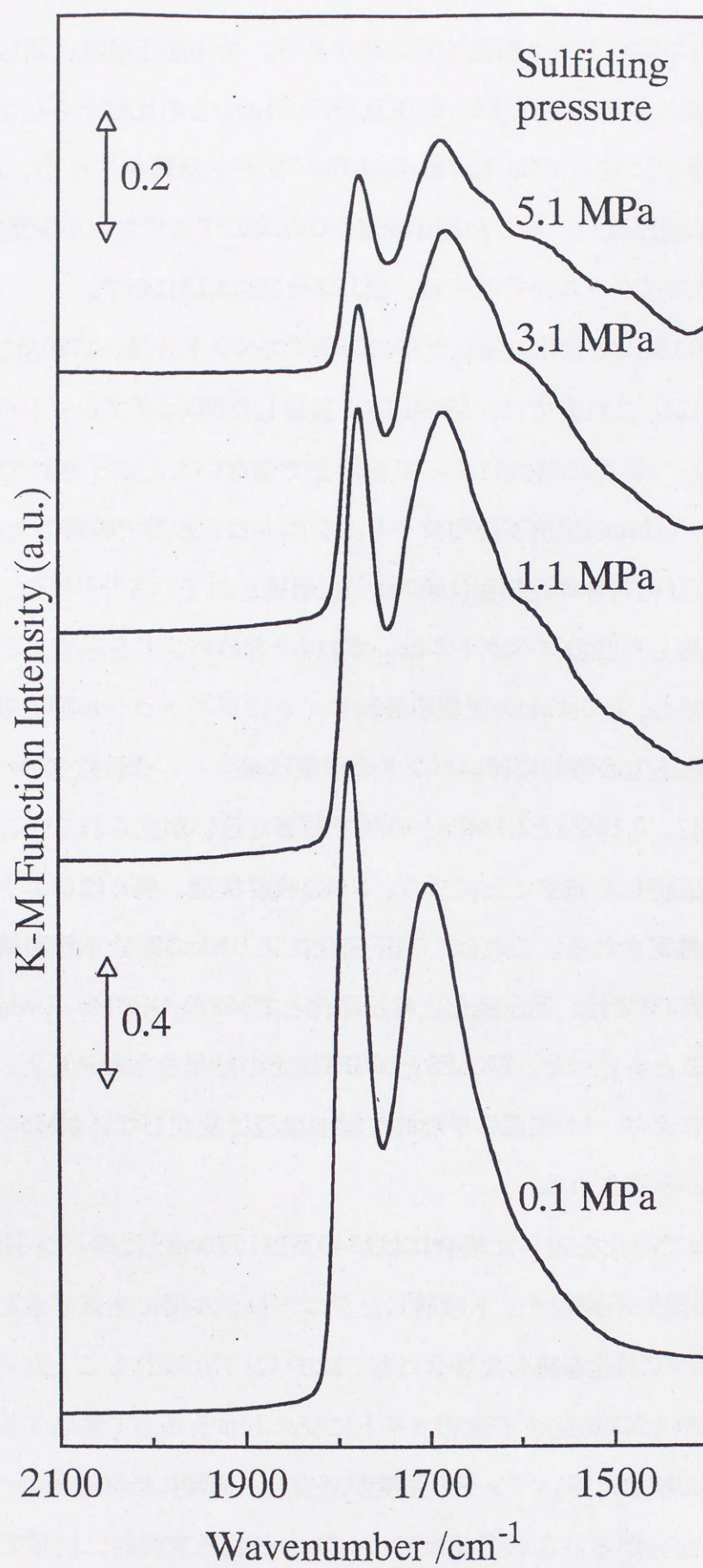


Fig. 3.12 DRIFT spectra of NO adsorbed on Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

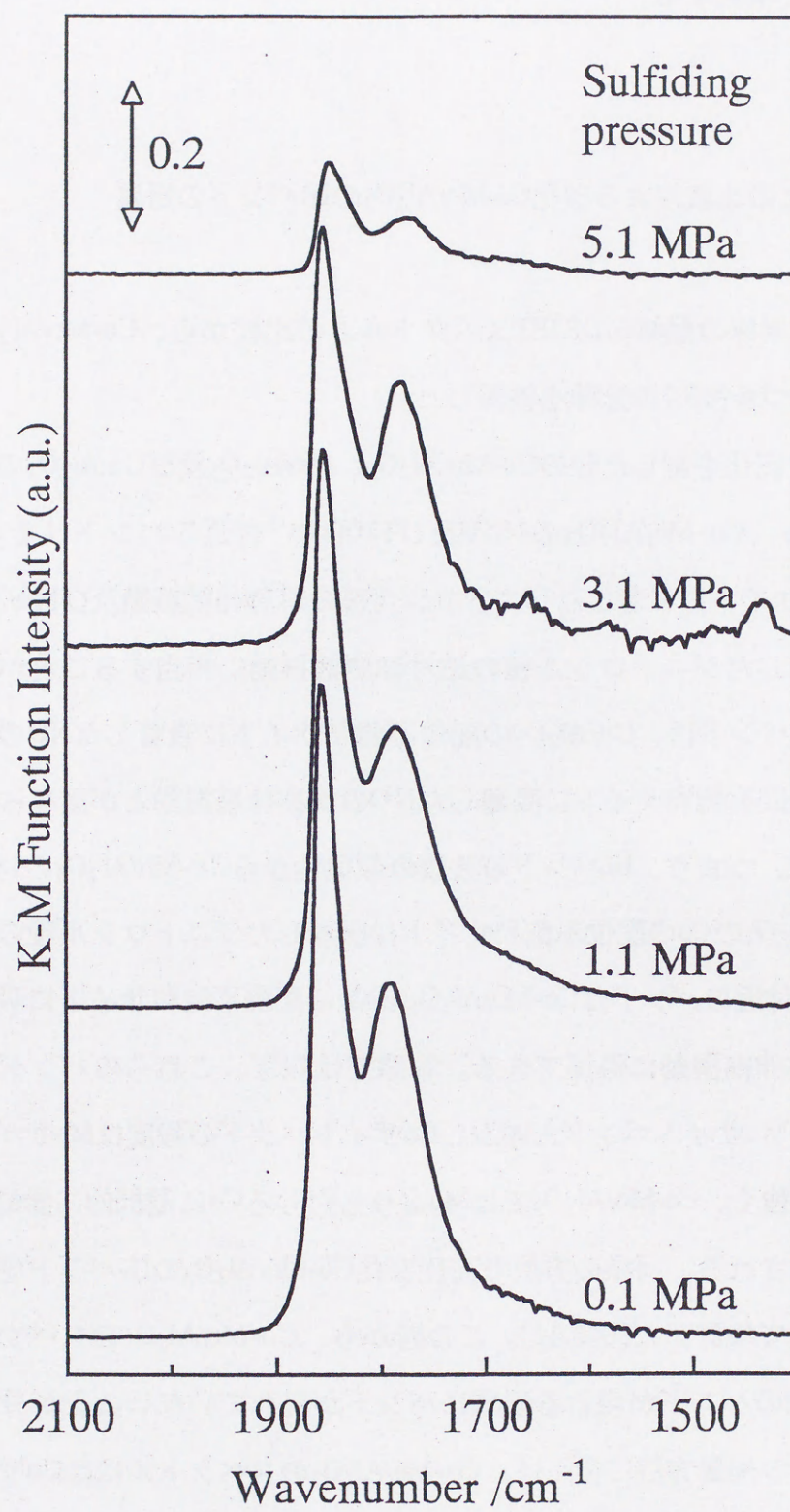


Fig. 3.13 DRIFT spectra of NO adsorbed on Co/Al₂O₃ sulfided at high pressure

化すると推定される。なお、高圧硫化Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態に関しては、第4章で詳しく検討する。

3.3.5 単味の触媒との比較による硫化Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドの帰属

本章では最後に、単味の触媒のDRIFTスペクトルとの比較から、Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属しこれに基づき図3.7の意味を検討した。

図3.14に0.1MPaで硫化を施した時のCo-Mo/Al₂O₃、Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃のスペクトルを示す。この図から、Co-Mo/Al₂O₃の1850及び1700cm⁻¹付近のバンドはそれぞれ、Co/Al₂O₃の配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種の対称伸縮振動及びMo/Al₂O₃の配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種の逆対称伸縮振動に相当することが分かる。また、1790cm⁻¹付近のバンドは、Co/Al₂O₃の配位不飽和サイトに吸着したNOの逆対称伸縮振動とMo/Al₂O₃の配位不飽和サイトに吸着したNOの対称伸縮振動とが重なって現れているものと解釈できる。つまり、IRバンドの波数の類似性からCo-Mo/Al₂O₃の1850cm⁻¹付近のバンドはCo-Mo/Al₂O₃のCoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種の対称伸縮振動に、また1700cm⁻¹付近のバンドはCo-Mo/Al₂O₃のMoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種の逆対称伸縮振動に帰属できる。本章では以下、これらのバンドをそれぞれCoサイトバンド及びMoサイトバンドと呼ぶ。Coサイトバンドの強度はMoサイトバンドのそれよりも明らかに強く、Co-Mo/Al₂O₃ではMoよりもむしろCoに選択的に配位不飽和サイトが形成すると推定される。同様の方法で高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属し、硫化圧力の影響について検討した(図3.15)。この図から、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルには、Mo/Al₂O₃の低波数側のバンドが現れる領域にバンドが現れていないことが分かる。従って、常圧硫化触媒での帰属方法に従えば、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルにはCoサイトバンドのみが現れていることになる。3.1及び5.1MPaで硫化を施した時のスペクトルに関しても同様である。これに対して、0.1MPaで硫化した時のスペクトルには、Moサイトバンドが明確に現れている。従って、図3.7の結果は、Co-Mo/Al₂O₃に高圧(≥1.1MPa)で硫化を施すことにより、Coに選択的に配位不飽和サイトが形成する、或いはMoの配位不飽和サイト

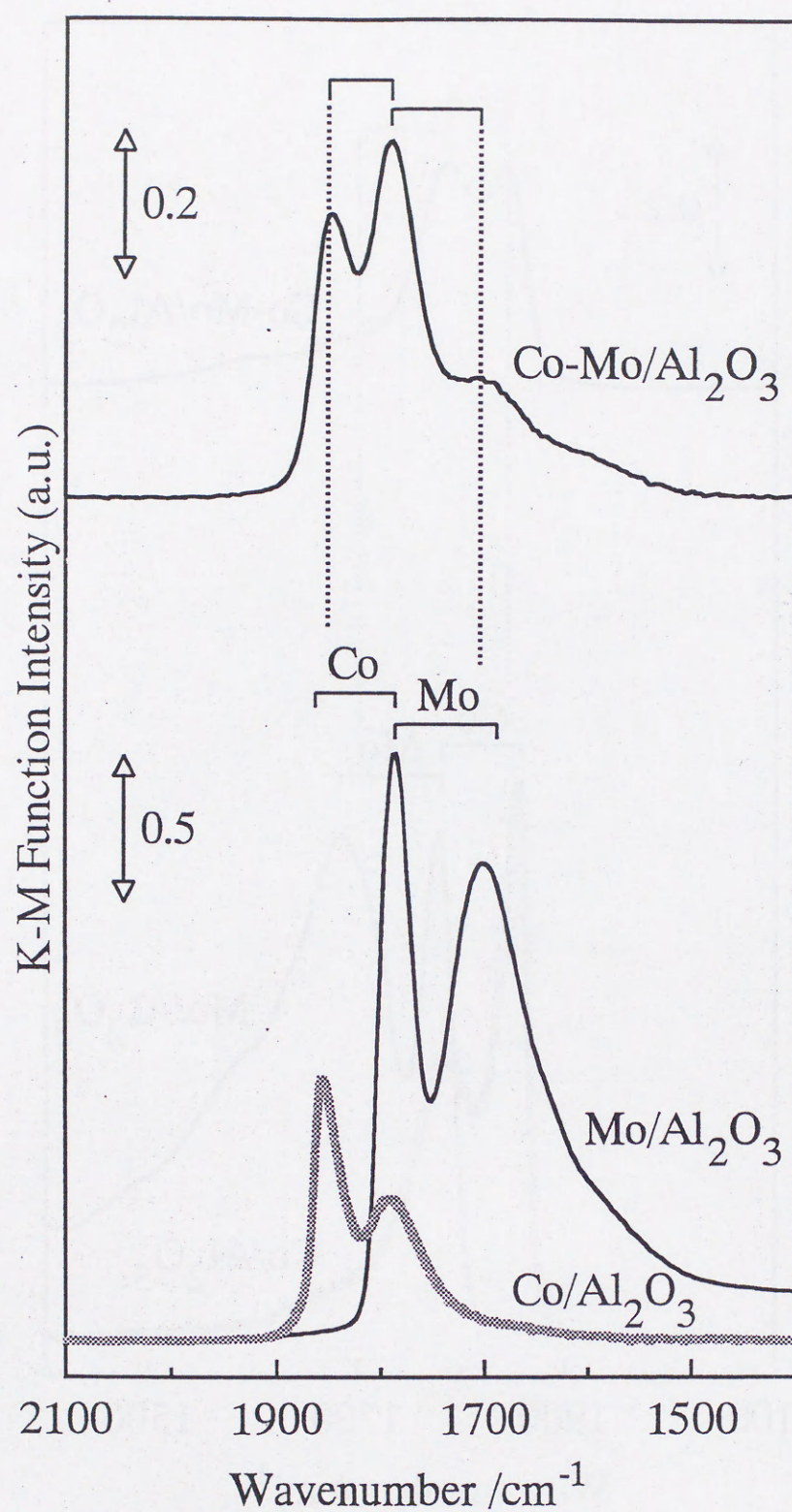


Fig. 3.14 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃, sulfided Mo/Al₂O₃, and sulfided Co/Al₂O₃
Sulfiding pressure: 0.1MPa

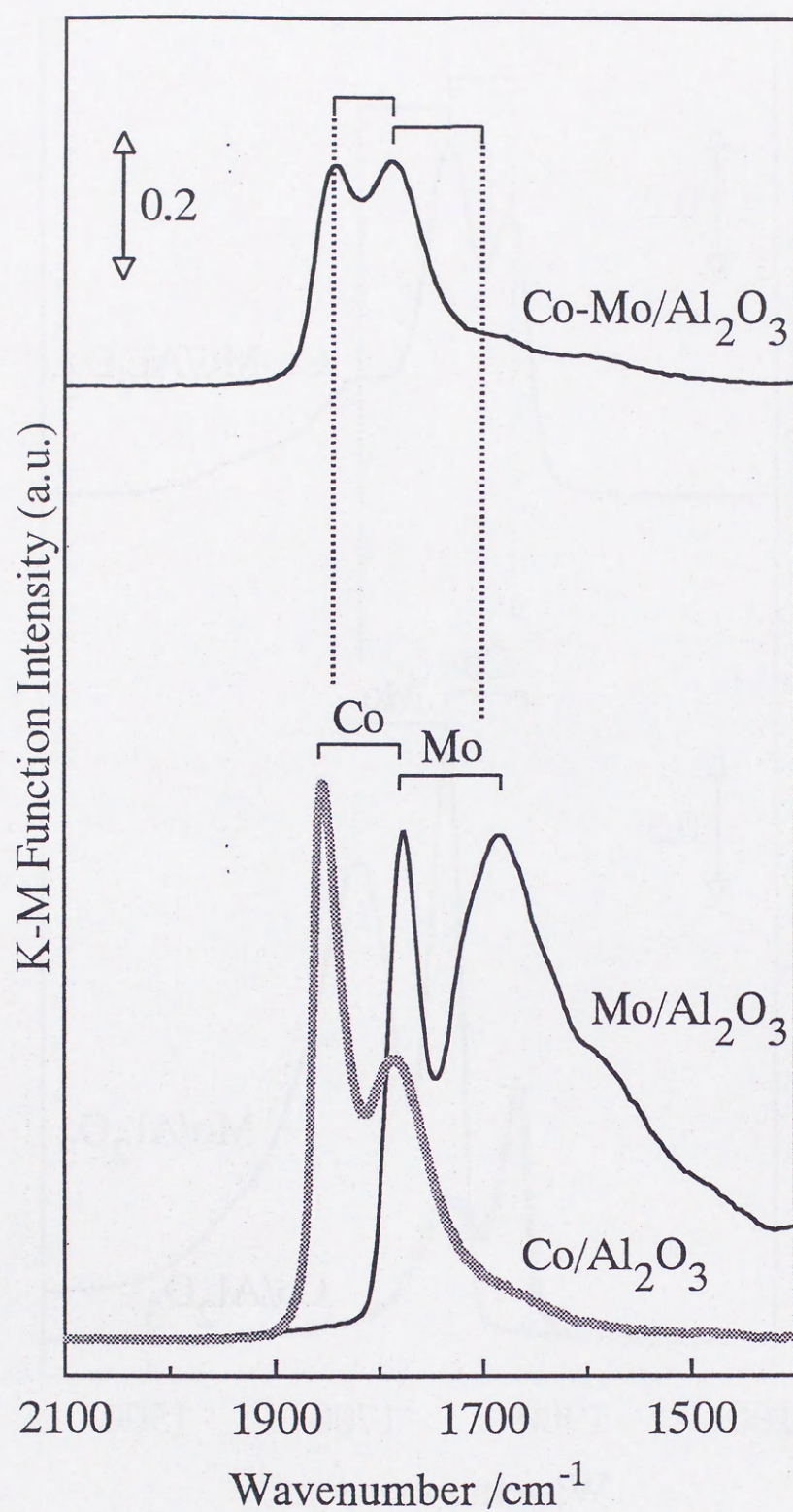


Fig. 3.15 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃, sulfided Mo/Al₂O₃, and sulfided Co/Al₂O₃
Sulfiding pressure: 1.1MPa

が選択的に消滅すると解釈することができる。

また、図3.14及び15から、Coの添加効果と関連した非常に興味深い知見を得ることができる。すなわち、これらの図はMo/Al₂O₃に少量のCoを添加すると、Moの配位不飽和サイトの割合が大きく減少し、代わりにCoに配位不飽和サイトが形成することを示している。特に、高圧で硫化を施した時にこの現象が顕著に現れている。これは、Mo/Al₂O₃にCoを添加してもMo K-edge EXAFSがほとんど変化しないという結果(第2章)と極めて対照的である。Coの添加はMo周囲の平均的な微細構造にほとんど影響を及ぼさないが、配位不飽和サイトの分布には大きな影響を及ぼすと言える。

以上に述べたように、本章では単味の触媒との比較からCo-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属し、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことによりCoに選択的に配位不飽和サイトが形成すると解釈した。しかし、ここでは以下のことに留意する必要がある。すなわち、Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態はこれまでに実験的に明らかにされていない。上記の帰属では硫化Co-Mo/Al₂O₃上でNOがジニトロシル型で吸着することを前提としている。本研究では、硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化をさらに詳細に検討するため次章において硫化Co-Mo/Al₂O₃上のNOの吸着状態を明らかにすることを試みた。

3.4 本章のまとめ

本章では、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃を配位不飽和サイトを検討するため、吸着NOのDRIFTスペクトル及びNO吸着量を測定した。

その結果、先ず硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布は高圧硫化(≥ 1.1 MPa)と常圧硫化(0.1MPa)とで異なることを明らかにした。すなわち、Co-Mo/Al₂O₃に常圧硫化を施した時のスペクトルには、1850、1790及び1700cm⁻¹にIRバンドが現れるが、高圧硫化を施すことにより1700cm⁻¹のバンドは消滅した。この時、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和度は約30%減少することがNO吸着量測定により示された。EXAFSの結果と併せると、高圧硫化によりMo周囲の平均的な微細構造は変化しないが、配位不飽和サイトの分布は変化することが示唆される。さらに、高圧硫化により形成する配位不飽和サイトの分布は、短時間高圧の還元雰囲気曝露程度では安定であり、長時間高圧の還元雰囲気曝露場合にはじめて変化することが示唆された。

次に、Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属するためMo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃に高圧硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを測定した。その結果、0.1~5.1MPaの範囲で、いずれも2本のIRバンドを示すことが示された(Mo/Al₂O₃ : 1780及び1680cm⁻¹、Co/Al₂O₃ : 1840及び1770cm⁻¹)。このことから、上記の硫化圧力の範囲で、Mo或いはCoの配位不飽和サイトにNOがジニトロシル型で吸着していると推定した。

単味の触媒との比較からCo-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属し、これに基づき、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響を検討した。IRバンドの帰属の結果、常圧で硫化を施した場合にはMo及びCoの配位不飽和サイトに吸着したNOのバンドが現れるが、高圧硫化の場合にはCoの配位不飽和サイトに吸着したNOのバンドが選択的に現れることが示された。このことから、硫化圧力の増加に伴うDRIFTスペクトルの変化は、Coの配位不飽和サイトの選択的形成(或いはMoの配位不飽和サイトの選択的消失)と解釈された。

引用文献

- 1) E. A. Lombardo, M. L. Jacono, W. K. Hall, *J. Catal.*, **64**, 150 (1980).
- 2) H.-C. Liu, S. W. Weller, *J. Catal.*, **66**, 65 (1980).
- 3) H. J. Jung, J. L. Schmitt, H. Ando, "Proceedings, 4th International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum", ed by H. F. Barry, P. C. H. Mitchell, Climax Molybdenum Co., (1982) p. 31.
- 4) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 5) S. Kasahara, S. Miyabe, T. Shimizu, H. Takase, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**(2), 81 (1995).
- 6) 笠原清司, 博士学位論文, 東北大学, (1996).
- 7) M. Yamada, T. Obara, *Sekiyu Gakkaishi*, **33**(4), 221 (1990).
- 8) M. Yamada, S. Kasahara, K. Kawahara, "NEW ASPECTS OF SPILLOVER EFFECT IN CATALYSIS, For Development of Highly Active Catalysts", ed by T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai, Elsevier, Amsterdam (1993), p.349.
- 9) S. Kasahara, N. Koizumi, M. Yamada, Y. Udagawa, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**(6), 439 (1995).
- 10) A. Artega, J. L. G. Fierro, P. Grange, B. Delmon, "Catalyst Deactivation 1987", ed by B. Delmon, G. F. Froment, Elsevier, Amsterdam (1987).
- 11) X. Qin, G. Xiexian, R. Prada Silvy, P. Grange, B. Delmon, *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, vol.1, Calgary, Canada (1988) p.66.
- 12) L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.*, **156**, 243 (1995).
- 13) H. Topsøe, B. S. Clausen, *Appl. Catal.*, **25**, 273 (1986).
- 14) S. Eijsbouts, J. J. L. Heinerman, H. J. W. Elzerman, "AKZO CATALYSTS SYMPOSIUM", Scheveningen, The Netherlands (1991) p.201.
- 15) N. Yueqin, Z. Jingling, Z. Yan, W. Jifeng, "Catalyst Deactivation 1994" ed by B. Delmon, G. F. Froment, Elsevier, Amsterdam, (1994) p.401.

- 16) S. F. Parker, A. Amorelli, Y. D. Amos, C. Hughes, N. Porter, J. R. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(3), **517** (1995).
- 17) H. Shimada, N. Mastubayashi, M. Imamura, T. Sato, Y. Yoshimura, T. Kameoka, A. Nishijima, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 353 (1995).
- 18) L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **37**(4), 699 (1995).
- 19) W. S. Millman, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **83**, 427 (1979).
- 20) A. Kazusaka, R. F. Howe, *J. Catal.*, **63**, 447 (1980).
- 21) Y. Okamoto, Y. Katoh, Y. Mori, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.*, **70**, 445 (1981).
- 22) Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **120**, 29 (1989).

第4章 昇温脱離法によるNOの吸着状態に関する検討

4.1 はじめに

第3章では、Co-Mo/Al₂O₃に高圧(≥ 1.1 MPa)で硫化を施すことにより、触媒の表面、すなわち配位不飽和サイトの分布が著しく変化することが明らかとなった。そして、高圧硫化により、Coに選択的に配位不飽和サイトが形成する或いはMoの配位不飽和サイトが選択的に消滅すると推定した。しかし、第3章ではCo-Mo/Al₂O₃のIRバンドを単味の触媒のそれとの比較から帰属し、これに基づき硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を推定した。この帰属は、Co-Mo/Al₂O₃と単味の触媒とでNOの吸着状態が同じであることを前提としているが、Co-Mo/Al₂O₃上のNOの吸着状態はこれまでに検討されていない。第3章で述べた配位不飽和サイトの分布に関する推定の妥当性は、IRバンドの帰属の妥当性に依存するため、Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態を検討することが必要である。特に、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことにより、吸着NOのDRIFTスペクトルは著しく変化することから、高圧硫化触媒上でのNOの吸着状態が注目される。このため本章では、Co-Mo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化を施した場合について、NOの吸着状態を検討した。

本節では以下、単味の触媒上でのNOの吸着状態に関してこれまでに得られている知見について説明する。Millmanら¹⁾は、Mo/Al₂O₃に還元を施した時の吸着NOのIRスペクトルを測定し1820及び1710cm⁻¹にバンドが現れることを報告した。そして、これらのバンドを帰属するため、同位体を用いたIR測定を試みた。その結果、¹⁵NOの吸着に次いで排気後¹⁴NOを吸着させると、¹⁵NO-¹⁵NOと¹⁴NO-¹⁴NOに相当するバンドは現れるが、¹⁴NO-¹⁵NOのバンドは現れないことを見出した。さらに、¹⁴NOと¹⁵NOの1:1混合物を吸着させた場合には、バンドの強度比が¹⁴NO-¹⁴NO : ¹⁴NO-¹⁵NO : ¹⁵NO-¹⁵NO=1:2:1となることを確認した。これらの結果は、1820及び1710cm⁻¹のバンドがダブルットバンドであることを示しており、NOはジニトロシル或いはダイマー型で吸着すると推定した。その後、Kazusakaら²⁾はMo(CO)₆/Al₂O₃を加熱排気して調製した試料に吸着したNOのIRスペクトル

を測定し、ダブルットバンドが673K以下の加熱排気では除去できないことを示した。彼らはNO吸着種の熱的安定性が高いことに注目し、吸着状態はダイマー型ではなく、ジニトロシル型であると推定した。この考え方は、還元^{3),4)}或いは加熱排気⁵⁾したMo/Al₂O₃にも適用され、これらの触媒上でNOはジニトロシル型で吸着すると推定されている。また、(常圧)硫化Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルが2本のバンドを示すことを第3章で述べたが、これらのバンドに関しても上記の触媒との類似性からジニトロシル種に帰属されている^{4),6),7)}。さらに、Co/Al₂O₃についてもジニトロシル種に帰属されている^{5),6)}。

Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルは、常圧で硫化を施した場合には3本のIRバンドを、また高圧硫化時には2本のバンドを示す(第3章)。本章ではまず、Co-Mo/Al₂O₃上のNOの吸着状態が単味の触媒上のそれと同じであるのかを検討するため、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルを単味の触媒のその線形結合と比較した。さらに、昇温に伴うNO吸着種の脱離過程をDRIFT測定により観察することを試みた。Co-Mo/Al₂O₃上に複数の吸着状態のNO種が形成している場合には、上記の手法により、これらを分離することができると考えられる。本章ではまた、NO吸着種の脱離過程を気相側から検討するため、吸着NOの昇温脱離スペクトルを質量分析計を用いて測定した。

4.2 実験方法

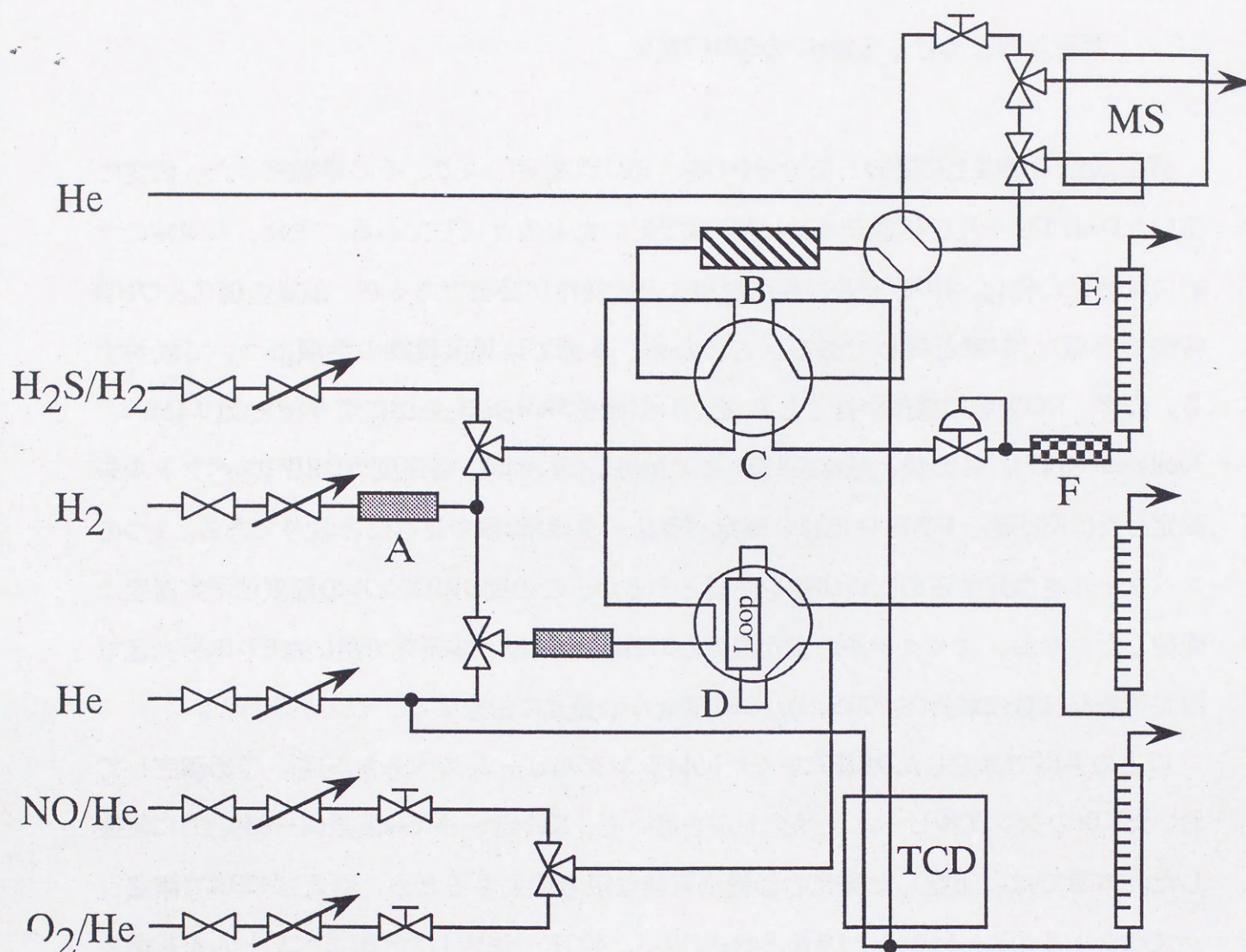
4.2.1 昇温過程における吸着NOのDRIFT測定

昇温過程で触媒上に吸着しているNOを、DRIFT測定により、その場観察した。測定に用いたDRIFTセル及び処理ラインは第2章で用いたものと同じである。また、本測定のためには触媒の硫化、NO吸着及び昇温脱離などの操作が必要であるが、触媒の硫化及びNO吸着の手順は第2章と同じである。このため、本節では昇温脱離の手順について説明する。まず、NO吸着の操作が終了した後、He気流を5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流に切り替えた(0.1MPa、30ml/min—STP)。この後、触媒を473Kまで加熱し(5K/min)、各温度でDRIFTスペクトルを測定した(5K間隔)。FT-IR分光器の測定パラメータは第2章で述べたとおりである。1つのスペクトルを測定するのに約60秒を必要とするが、この間DRIFTセルの温度は所定温度に保持した。なお、スペクトルの測定温度が373K以上では、本研究で用いたFT-IR分光器で測定可能な波数領域外($\leq 700\text{cm}^{-1}$)にDRIFTセルの発光に由来するノイズが現れた。

以上の手順で測定したDRIFTスペクトル(シングルビームスペクトル)を、予め測定しておいたKBrのシングルビームスペクトルを用いて、Kubelka—Munk関数(K—M関数)に変換した。本章では、上記した発光の影響を可能な限り除去するため、例えば473Kで測定したスペクトルのK—M変換に5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中、473Kで測定したKBrスペクトルを基準スペクトルに用いた。このような方法により、He気流中、室温で測定したKBrスペクトルを用いた時と比較して、スペクトルのS/N比が向上した。

4.2.2 吸着NOの昇温脱離スペクトルの測定

本研究では、触媒の高圧硫化、NO吸着及び昇温脱離スペクトルを*in-situ*で測定するための処理ラインを試作した。処理ラインの概略を図4.1に示す。NO吸着量測定には熱伝導度検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフGC-7A(島津製作所社製)を、また昇温脱離ス



A: Deoxidizer

B: Reactor

C: 6-way ball valve

D: Gas sampler

E: Soda lime

F: Soap-film flow meter

Fig. 4.1 Schematic diagram of apparatus for pulse adsorption and TPD measurement

ペクトルの測定にはガスクロマトグラフ—質量分析計QP-5000(島津製作所社製)をそれぞれ検出器として用いた。また、触媒層の温度制御にはデジタルプログラム調節器KP1000(CHINO社製)を使用した。昇温脱離スペクトルの測定では、先ず触媒0.1gとガラスビーズ0.15gを良く混ぜてステンレス製の反応器(外径:6.35mm、内径:4.93mm、長さ:200mm)に充填し、これを処理ラインに接続した。次いで、触媒の硫化、NO吸着及び昇温脱離の手順を経てスペクトルを測定した。以下に、各手順の詳細を示す。

硫化：室温で5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流を反応器に導入し(1.1MPa、30ml/min—STP)、触媒を673Kまで加熱した(10K/min)。2時間経過後、雰囲気を変えずに室温まで降温した。

NO吸着：5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流をHe気流に切り替えた後(0.1MPa、30ml/min—STP)、10%NO/Heをパルスで反応器に導入した(2.3ml/pulse)。各パルス毎に触媒層を通過したNOの量を熱伝導度検出器で定量し、その量が一定となるまでパルス状導入を繰り返した。各パルス毎の吸着量を合計して全吸着量を求めた。

昇温脱離：NO吸着の操作が終了した後、反応器に H_2 気流を導入し(0.1MPa、30ml/min—STP)、触媒を473Kまで加熱した(5K/min)。昇温に伴う反応器下流のガス組成を質量分析計で測定することにより、昇温脱離スペクトルを得た。

4.2.3 触媒

第2章と同様に、市販のCo-Mo/ Al_2O_3 (日本ケッチェン社製、KF-742)とincipient wetness法で調製した自製のものをを用いた。これらの組成を以下に記す。なお、以下単に”Co-Mo/ Al_2O_3 ”と記した場合には、自製の触媒を用いたこととする。

市販触媒

Co-Mo/ Al_2O_3 (CoO : 4.42wt%、 MoO_3 : 14.9wt%)

自製触媒

Co-Mo/ Al_2O_3 (CoO : 4.42wt%、 MoO_3 : 14.9wt%)

Mo/Al₂O₃(MoO₃ : 15.8wt%)

Co/Al₂O₃(CoO : 5.2wt%)

4.3 結果及び考察

4.3.1 室温で測定したDRIFTスペクトルの線形結合による解析

本章では先ず、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルを単味の触媒のそのの線形結合と比較することにより、Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態を検討した。

図4.2にCo-Mo/Al₂O₃、Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを示す。この図には、単味の触媒のスペクトルの線形結合も示してある。これはMo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃のスペクトルに適当な係数を掛け、両者を足し合わせたものである。なお、この時の係数は線形結合の1840及び1680cm⁻¹のIRバンドの強度がそれぞれ、Co-Mo/Al₂O₃の1850及び1700cm⁻¹のバンドのそれと一致するように決めた。ここで、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルと線形結合とを比較すると、後者で1790cm⁻¹のバンドの強度が弱いことが分かる。言い換えれば、単味の触媒のスペクトルの線形結合ではCo-Mo/Al₂O₃の1790cm⁻¹のバンドを再現できない。さらに、両者の差は硫化圧力を1.1MPaとした時に一層拡大する。この様子を図4.3に示した。線形結合の1790cm⁻¹のバンドの強度はCo-Mo/Al₂O₃のそのの半分程度である。

以上の結果から、Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態に関して、次の2つの可能性を指摘することができる。1つはMo或いはCoの配位不飽和サイトにNOはジニトロシル型で吸着するが、ジニトロシル種の結合角は単味の触媒上のそれと異なるという可能性である。ジニトロシル種の結合角が異なれば、ダブルットバンドの相対強度が異なり、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルを線形結合で再現することはできないと考えられる。但し、第2章で述べた様にCo-Mo/Al₂O₃に1.1-5.1MPaで硫化を施した時のDRIFTスペクトルは、Mo/Al₂O₃の低波数側のバンドが現れる領域にIRバンドを示さない。従って、Co-Mo/Al₂O₃にNOがジニトロシル型で吸着するとすれば、Co-Mo/Al₂O₃の2本のバンドはCoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種に由来することになる。

2つめの可能性として、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことにより、例えばMoの配位不飽和サイトのNOの吸着構造が著しく変化し、ダブルットバンドを示さないことも考えら

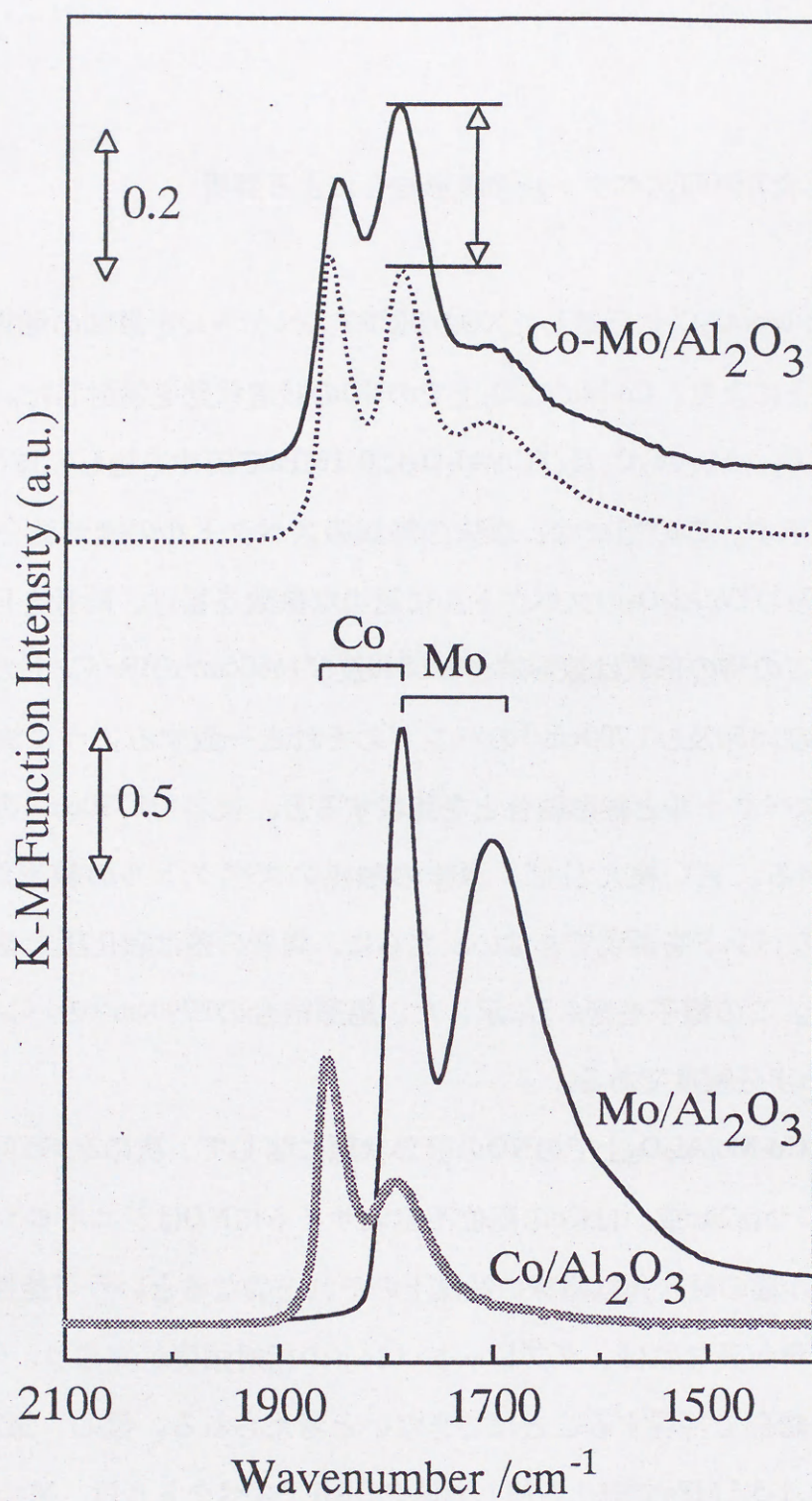


Fig. 4.2 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided catalysts and a linear combination of those on sulfided Mo/Al₂O₃ and sulfided Co/Al₂O₃(.....)
Sulfiding pressure: 0.1 MPa

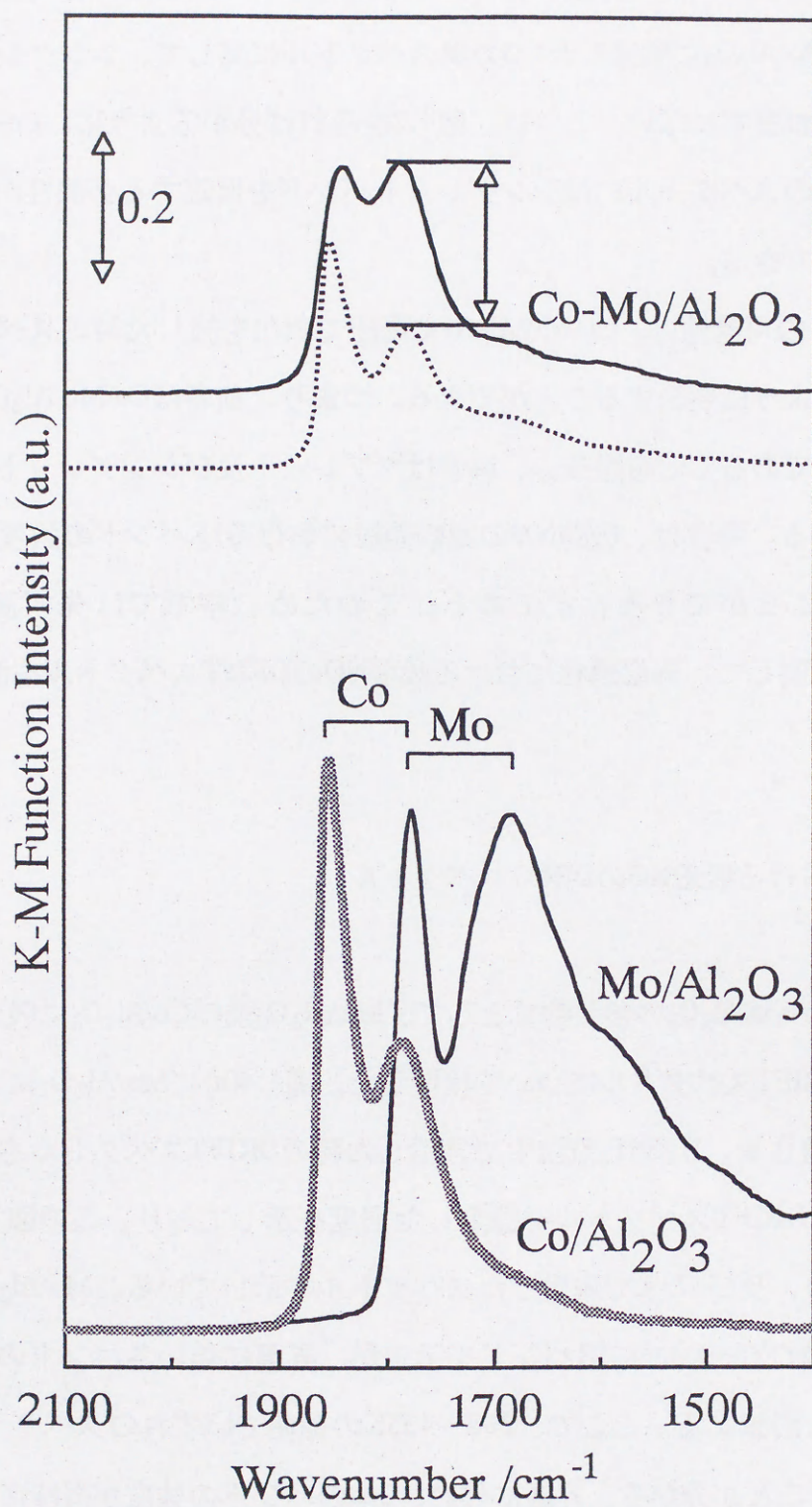


Fig. 4.3 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided catalysts and the linear combination of those on sulfided Mo/Al₂O₃ and sulfided Co/Al₂O₃(.....) Sulfiding pressure: 1.1 MPa

れる。すなわち、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルには単味の触媒のダブルレットバンドに加えて、1790cm⁻¹付近にシングレットバンドが隠れている可能性も指摘できる。しかし、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのIRスペクトルに関して、シングレットバンドに言及した報告はこれまでにない。これは、図4.2をみれば分かるように、Co-Mo/Al₂O₃に常圧硫化を施した時のスペクトルにはシングレットバンドを仮定する必然性があまりないためと考えることもできる。

以上に述べた二つの可能性は、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施した時のスペクトルに限れば、それぞれ次のように要約することができる。つまり、前者はCo-Mo/Al₂O₃の2本のIRバンドがダブルレットであることを意味し、後者はダブルレット及びシングレットで構成されていることを意味する。両者は、吸着NOの脱離過程におけるIRバンドの強度の減少の様子から、区別することができるはずである。このため、本章では先ず高圧硫化(1.1MPa)Co-Mo/Al₂O₃に関して、昇温過程における吸着NOのDRIFTスペクトルを測定した。

4.3.2 昇温過程における吸着NOのDRIFTスペクトル

本節では、先ずCo-Mo/Al₂O₃の参照物質として、Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃に吸着したNOの昇温過程におけるDRIFTスペクトルについて検討した。図4.4(a)にMo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化した後、NOを吸着させ、H₂S/H₂気流中で昇温した時のDRIFTスペクトルを示す。図中の”Temperature”はDRIFTスペクトルを測定した温度を示しており、この図は、298K、323~453K(10K間隔)、及び473Kで測定したスペクトルを示している。Mo/Al₂O₃のスペクトルは298Kで1780及び1680cm⁻¹にIRバンドを示すが、昇温に伴い各バンドの強度は減少し、453Kでいずれも消滅する。ここで、298~433Kの範囲でいずれのスペクトルも2本のバンドを示していることが分かる。昇温に伴い、2本のバンドの強度が同時に減少することから、これらのバンドはカップリングしていることが示唆される。Mo/Al₂O₃のIRバンドのカップリングについては、Millmanら¹⁾が(常圧で)還元したMo/Al₂O₃に関して、¹⁴NO及び¹⁵NOを共吸着させた時のIR測定にもとづき既に報告している。従って、図4.4(a)は、Moの配位不飽和サイトにNOがジニトロシル型で吸着しており、これが昇温の過程で脱離する

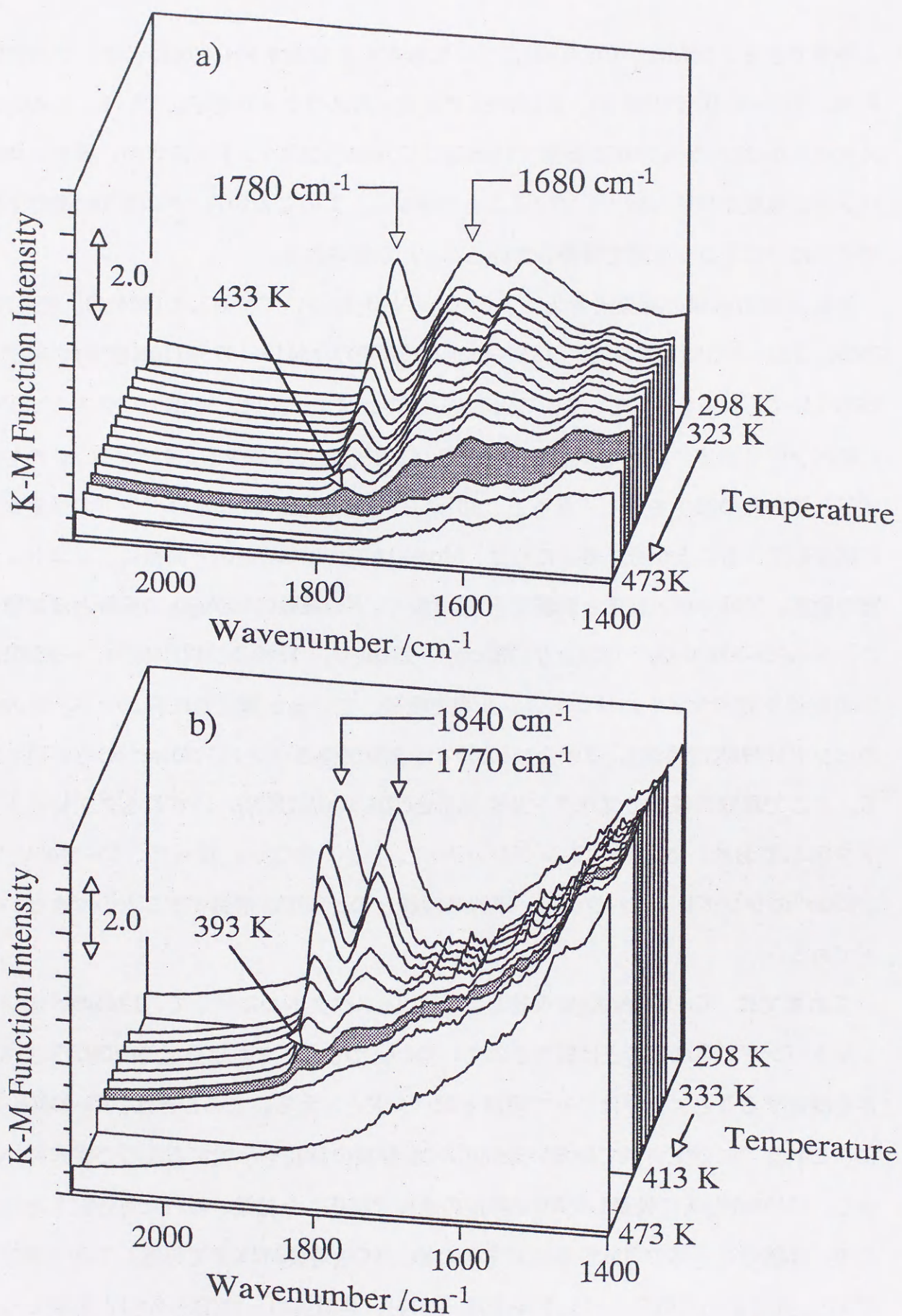


Fig. 4.4 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided catalysts during TPD

a) Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa, and b) Co/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa

と解釈できる。同様に、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について検討した結果を図4.4(b)に示す。この図は、298K、333~413K(10K間隔)、及び473Kで測定したスペクトルを示している。 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルは298から393Kの範囲で1840及び1770 cm^{-1} にIRバンドを示すが、昇温に伴い各バンドの強度が同時に減少していることが分かる。このことから、NOはCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着していることが示唆される。

次に単味の触媒の結果をもとに、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について検討した(図4.5)。図4.5は、303K、323~373K(10K間隔)、383~403K(5K間隔)及び413~473K(10K間隔)で測定したDRIFTスペクトルを示している。 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルは、303Kで1840及び1785 cm^{-1} にIRバンドを示す。これを昇温すると、各バンドの強度は減少し、413Kでいずれも消滅する。この時の様子を詳しく見ると、301から393Kの範囲では2本のバンドの強度が同時に減少していることが分かる。これは、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或いは $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様に、ジニトロシル種の脱離、又は分解・反応と解釈できる。IRバンドの波数は $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のそれとほぼ等しいことから($\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1835及び1785 cm^{-1} 、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1840及び1770 cm^{-1})、一部のNOはCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着していると推定される。一方、高波数側のバンドは398Kで消滅し、398及び403Kでは低波数側のバンド(1785 cm^{-1})のみが現れている。ここで単味の触媒のスペクトルを見ると(図4.4(a)及び(b))、いずれもダブルットバンドを示しており、この様なシングレットバンドを示さない。従って、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の1785 cm^{-1} のシングレットバンドは、単味の触媒との比較では帰属することのできないバンドである。

これまでに、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に吸着したNOのIRスペクトルに関して、1785 cm^{-1} にシングレットバンドが現れることは報告されていない。つまり、これは昇温時のDRIFTスペクトルを測定することによりはじめて現れるIRバンドと言える。このことは、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に、これまでに同定されていない未知のNO吸着種の存在を示唆するもので興味深い。しかし、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に吸着したNOが昇温の過程で反応した結果、現れた可能性もある。そこで、昇温時の反応の可能性を検討するため、NO吸着後353Kまで昇温してから再び室温でNOを吸着させた時のスペクトル(図4.6(c))を、昇温前のそれ(図4.6(a))と比較した。図4.6(b)は、室温でNOを再吸着させる前のスペクトルである。なお、触媒には市販の $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い、DRIFTスペクトルはすべてHe気流中、室温で測定した。先ず、図4.6(b)

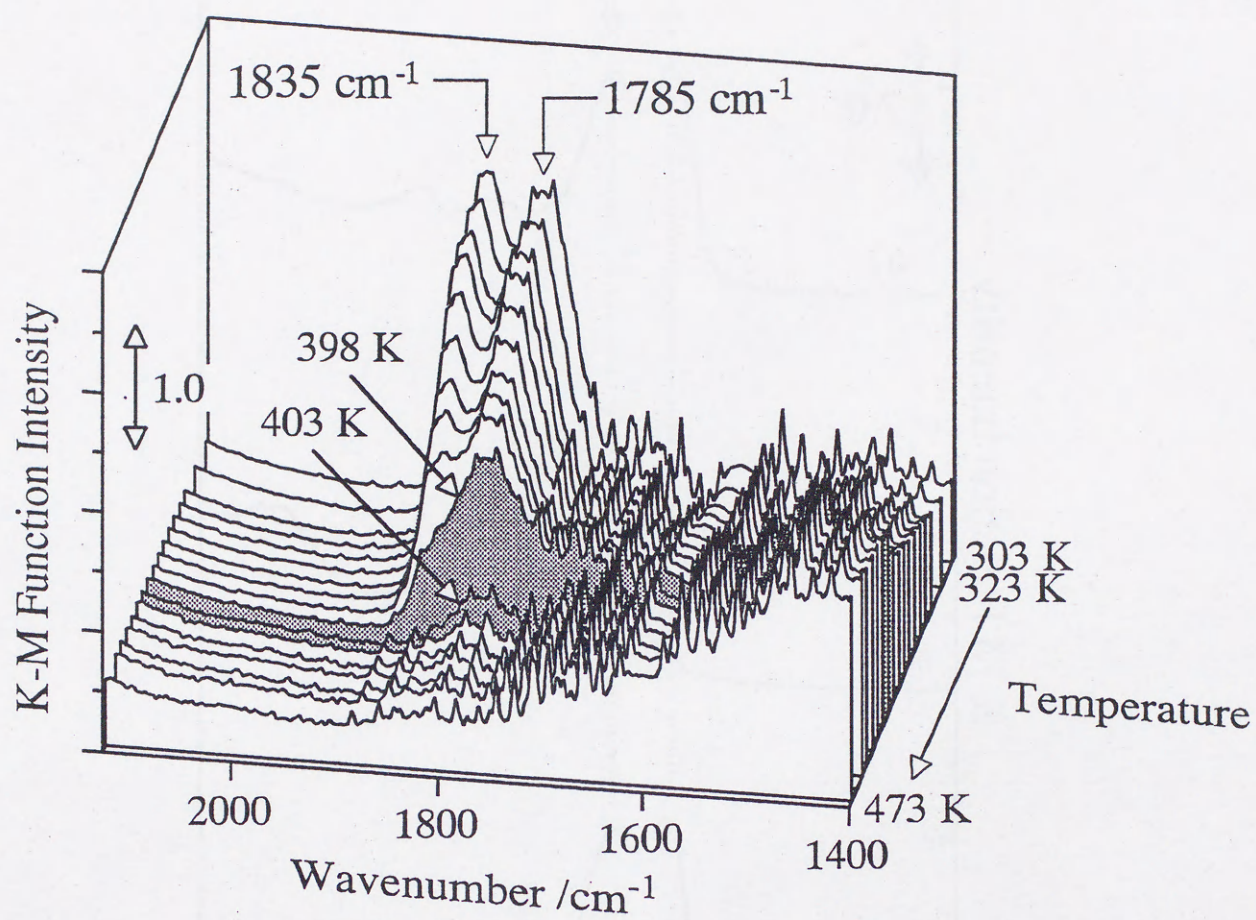


Fig. 4.5 DRIFT spectra of NO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa during TPD

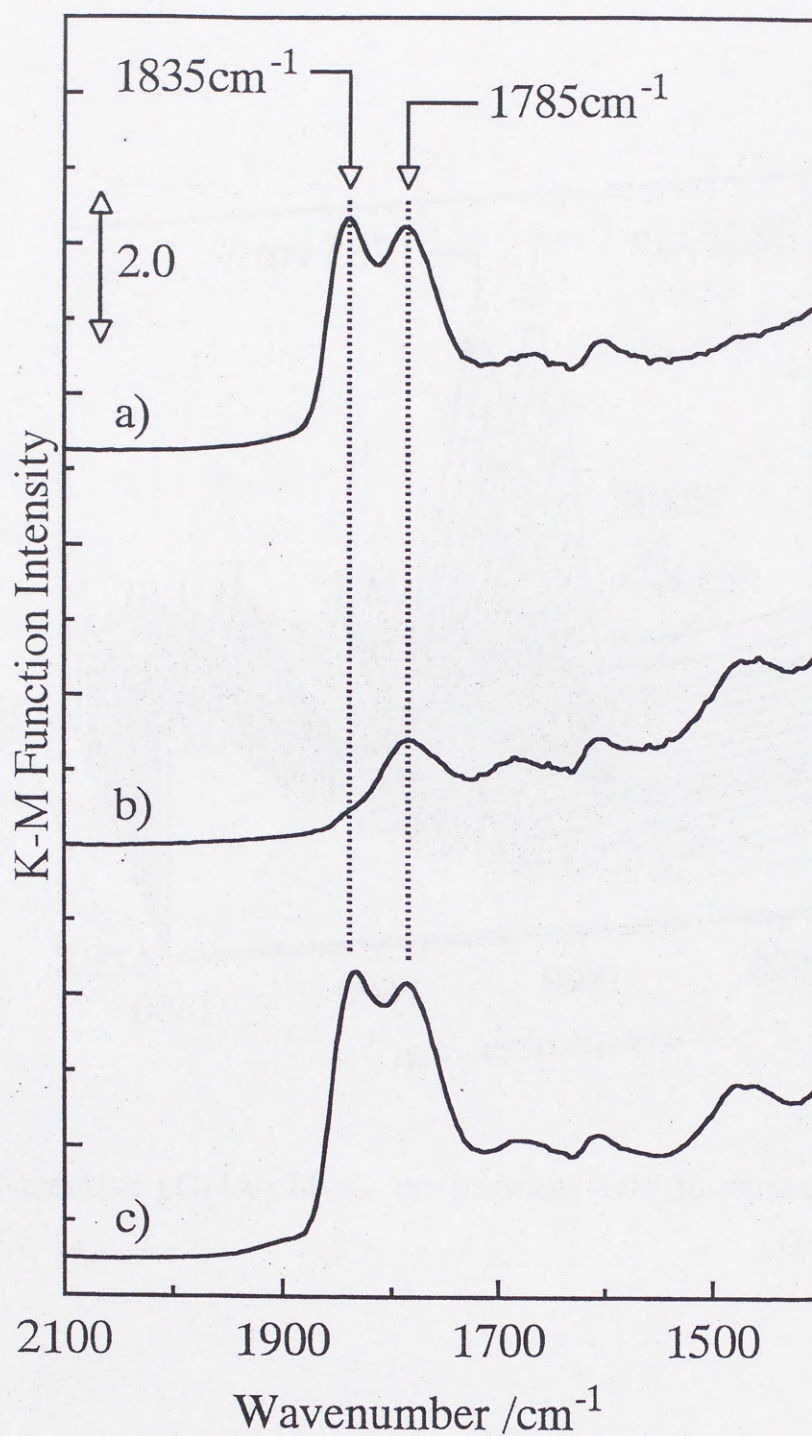


Fig. 4.6 Reversibility of IR bands of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃ (commercial) during adsorption-desorption cycle
Sulfiding pressure: 1.1 MPa

a) before TPD, b) after TPD up to 353 K, and c) after NO readsorption

のスペクトルは 1785cm^{-1} にシングレットバンドを示しており、この状態(He気流中、室温)で昇温過程と類似した状態が触媒表面に実現していることを示唆している。そこで、図4.6(b)と(a)を比較すると、前者でIRバンドの強度が強いものの両方でバンドの相対強度に違いがないことが分かる。これらの結果は、昇温により 1785cm^{-1} にシングレットバンドが現れるが、この状態は室温でのNO吸着により昇温前の状態に戻ることを示している。このような可逆性を考慮すると、昇温の過程でNO吸着種が反応しているとは考えにくい。つまり、 1785cm^{-1} のシングレットバンドは、昇温に伴う表面反応に起因するものではないと考えられる。

以上の結果から、Co-Mo/ Al_2O_3 ではCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOに加えて、単味の触媒との比較では帰属することのできないNO吸着種も形成していることが推定される。

4.3.3 吸着NOの昇温脱離スペクトル

4.3.2では、Co-Mo/ Al_2O_3 上には2種類の吸着NOが形成している可能性が示された。しかし、NOの吸着状態を検討する上で、昇温過程におけるDRIFT測定だけでは限界がある。特に、 1785cm^{-1} のシングレットバンドが現れる温度範囲は狭く、DRIFTスペクトルを測定する温度間隔を10Kとすると、シングレットバンドの強度が非常に弱く観察されるケースもあった。このため本章では、さらに吸着NOの昇温脱離スペクトルを測定することにより、上記の可能性をさらに検討した。

Co-Mo/ Al_2O_3 、Mo/ Al_2O_3 及びCo/ Al_2O_3 に吸着したNOの昇温脱離スペクトルをそれぞれ、図4.7(a)～4.9(a)に示す。また、図4.10にこれらのスペクトルを同一のスケールで比較した。いずれの触媒においても、NO以外に N_2O 及び NH_3 の脱離が観察された。昇温前のDRIFTスペクトルには、 N_2O 及び NH_3 のバンドを確認することができないことから、これらの脱離は昇温過程におけるNO吸着種の反応に由来すると考えられる。このことと関連して、各触媒のNO吸着量を表4.1に示した。図4.10と表4.1を比較すると、昇温脱離スペクトルの面積強度の序列が必ずしもNO吸着量のそれと一致しないことが分かる。これは、

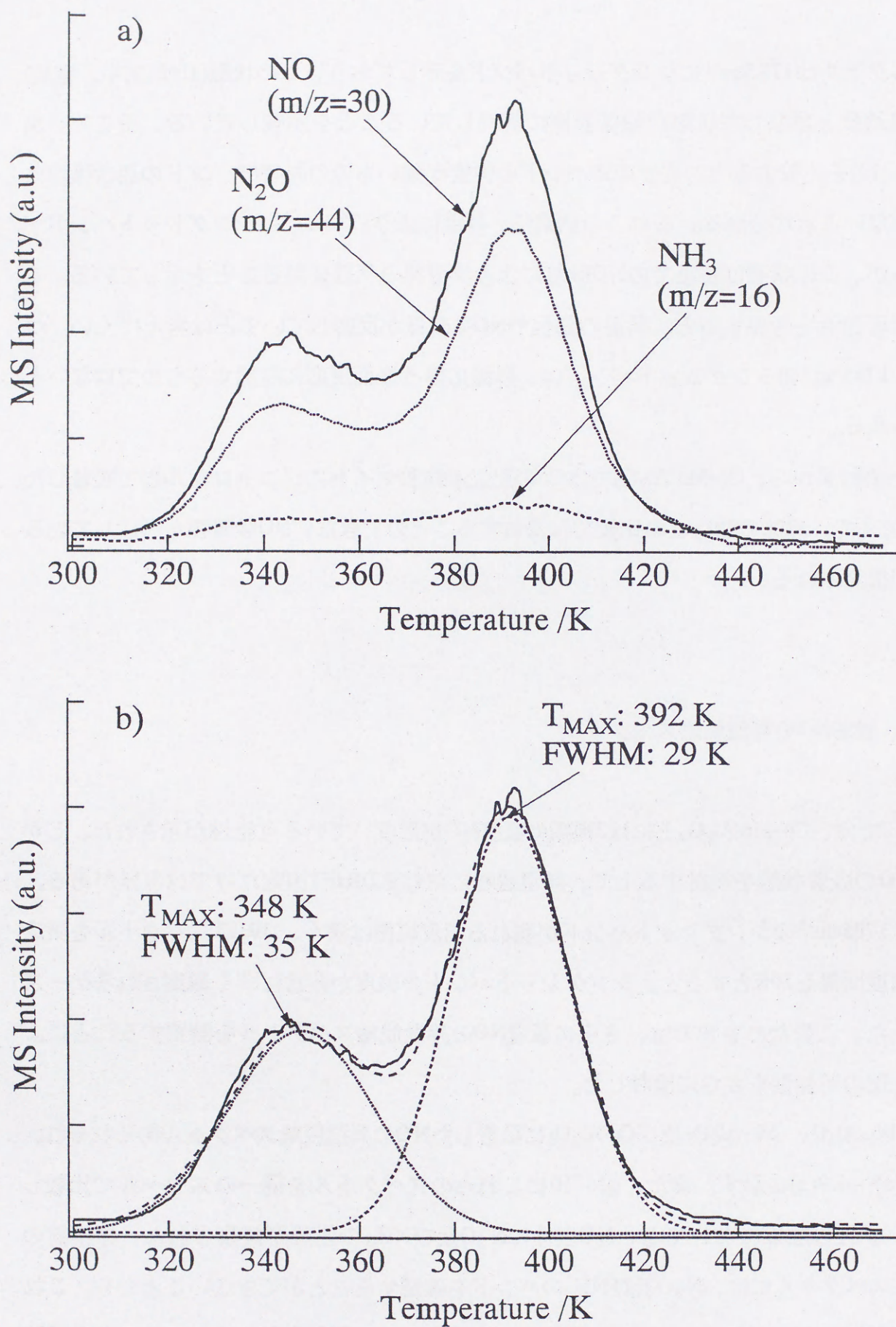


Fig. 4.7 Thermal desorption spectra of NO adsorbed on Co-Mo/ Al_2O_3 sulfided at 1.1 MPa(a)), and curve fitting result on the spectrum of $m/z=30$ (b))
Heating rate: 5 K/min

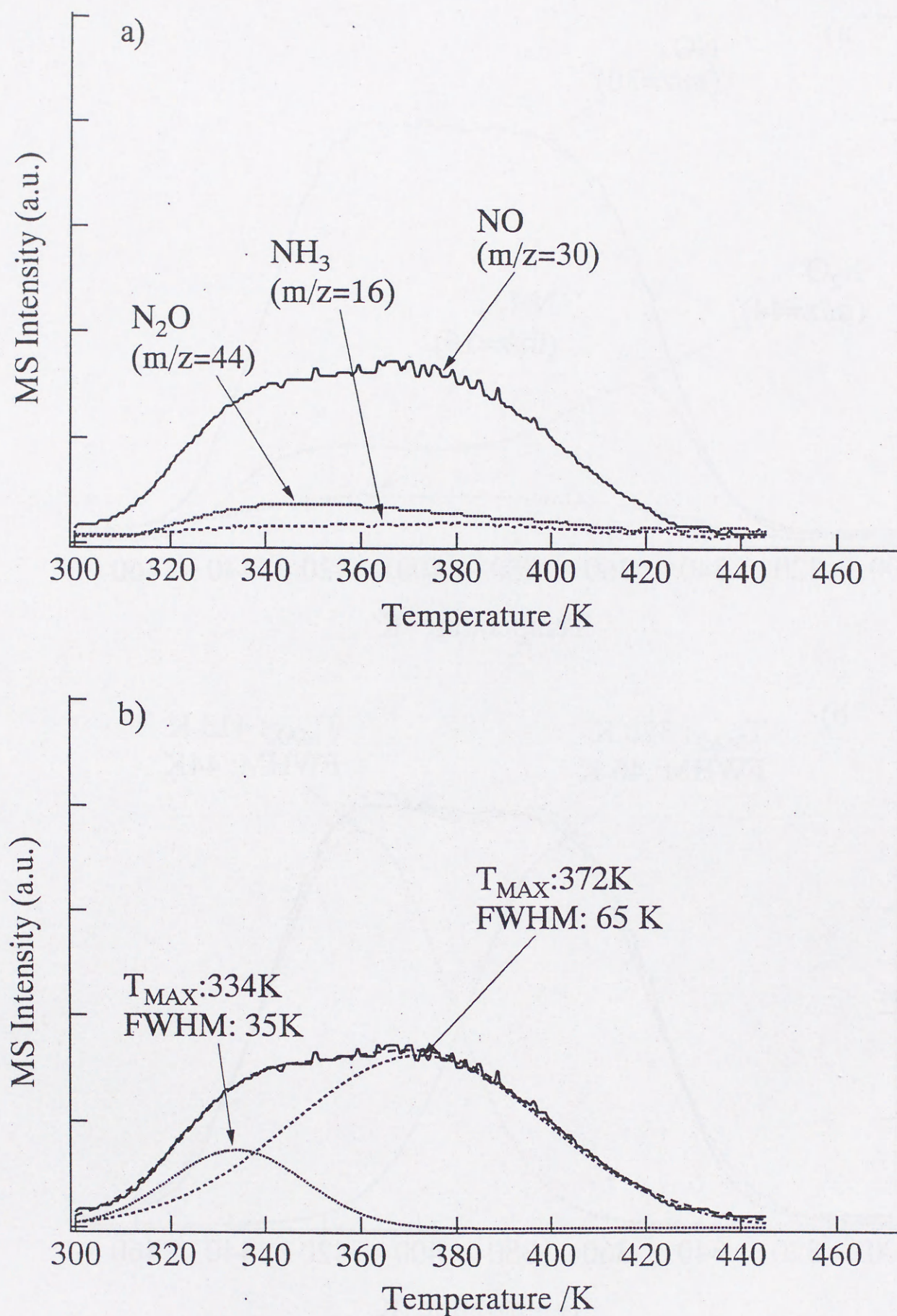


Fig. 4.8 Thermal desorption spectra of NO adsorbed on Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa(a)), and curve fitting result on the spectrum of $m/z=30$ (b))
Heating rate: 5 K/min

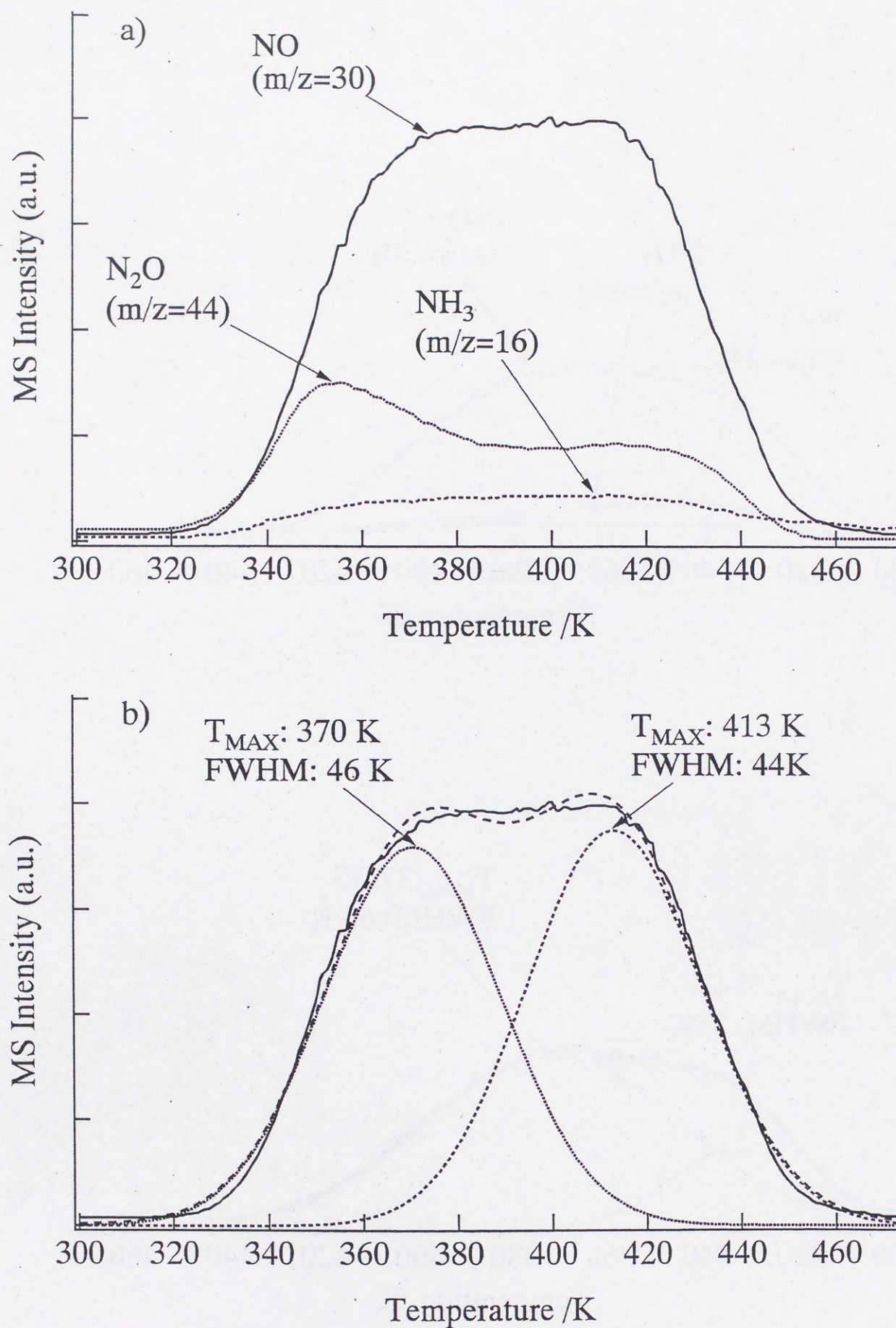


Fig. 4.9 Thermal desorption spectra of NO adsorbed on Co/Al_2O_3 sulfided at 1.1 MPa(a)), and curve fitting result on the spectrum of $m/z=30$ (b))
Heating rate: 5 K/min

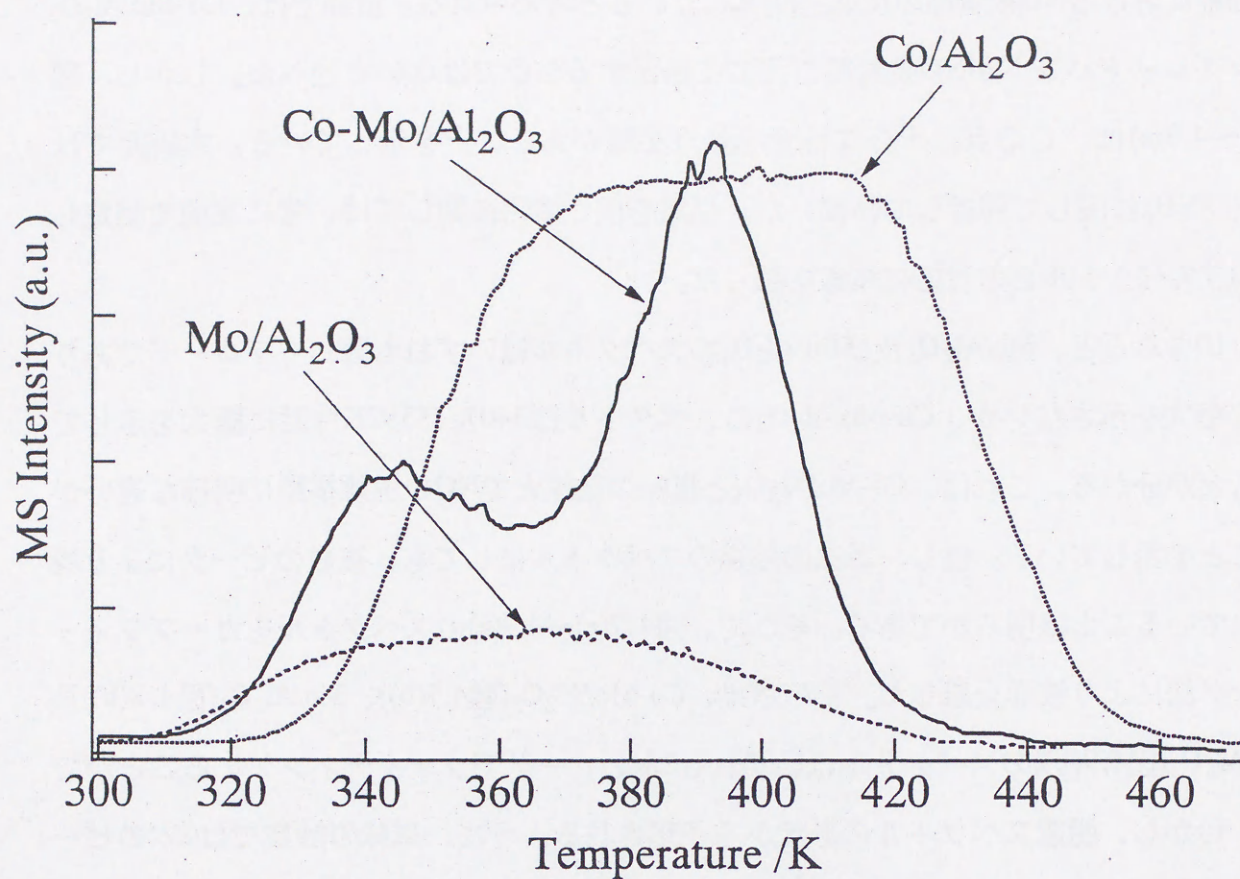


Fig. 4.10 Thermal desorption spectra($m/z=30$) of NO adsorbed on the catalysts sulfided at 1.1 MPa

Table 4.1 Amount of NO adsorbed on the catalyst sulfided at 1.1 MPa

Catalyst	NO uptake /ml/g-cat.
Co-Mo/ Al_2O_3	4.50
Mo/ Al_2O_3	2.98
Co/ Al_2O_3	2.43

昇温過程におけるNO吸着種の反応と関連していると考えられる。前節では、Co-Mo/Al₂O₃のシングレットバンドがNO吸着種の反応に起因するわけではないと述べた。しかし、図4.7(a)~4.9(a)は、この点に十分な注意を払う必要があることを示している。本研究ではN₂O及びNH₃に関して解析していないが、昇温を伴う測定に関しては、常に室温で測定したDRIFTスペクトルとの対応に注意を払った。

図4.10をみると、Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃のスペクトルはいずれも著しくブロードであり明確な極大を示さないが、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルは340及び392K付近に極大を示していることが分かる。これは、Co-Mo/Al₂O₃と単味の触媒とでNOの脱離挙動に明確な違いがあることを示している。但し、単味の触媒のスペクトルにしても、複数のピークにより構成されていることは明らかである。そこで、図4.7(a)~4.9(a)のスペクトルをカーブフィッティング法により波形分離した。その結果、Co-Mo/Al₂O₃(図4.7(b))、Mo/Al₂O₃(図4.8(b))及びCo/Al₂O₃(図4.9(b))のスペクトルはいずれも2本のピークでフィッティングすることができた。しかし、脱離スペクトルの形状から予想されるように、単味の触媒では2本のピークはいずれもブロードであり、かつ両者は広い温度範囲で重複している。これに対して、Co-Mo/Al₂O₃では少なくとも高温側のピークはかなりシャープであり、結果的に2本のピークが重複する温度範囲は、単味の触媒と比較して明らかに狭い。

単味の触媒に関しては、昇温脱離スペクトルから2種類のNO吸着種が形成していると推測されるが、DRIFT測定(図4.4(a)及び(b))では2種類の吸着種が形成していると判断することは困難である。このような違いはおそらく、いずれのNO吸着種もジニトロシル種であり両者を区別するためにはIRバンド(ダブルット)の相対強度の違いを区別しなければならないこと、及びこれらの吸着種が脱離する温度が比較的広い範囲で重複していることが原因でDRIFT測定では2種類の吸着種を区別することができなかったことに起因すると考えられる。これに対して、Co-Mo/Al₂O₃のDRIFT測定では393及び403Kでシングレットバンドが現れるが、これは図4.9の高温側のピーク温度(392K)と良く一致する。Co-Mo/Al₂O₃に関しては、両者は定性的に一致していると言える。言い換えれば、昇温脱離スペクトルの測定からもCo-Mo/Al₂O₃上に2種類のNO吸着種が形成していることが支持される。さらに図4.8から、高温側のピーク面積は低温側のその約1.5倍と計算され、これは1785cm⁻¹のバンドに由来する吸着種の割合が多いことを示唆している。

以上に述べたように、吸着NOの昇温脱離スペクトルからも、Co-Mo/Al₂O₃上に2種類の吸着NOが形成していることが推定された。DRIFT測定の結果とあわせると、低温(348K)で脱離する吸着種はCoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種であり、高温(392K)で脱離する吸着種は単味の触媒を基準とすると帰属することのできないNO吸着種と考えられる。ここで、再度図4.3について触れると、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトル(室温で測定)が単味の触媒の線形結合で再現することができないのは、Co-Mo/Al₂O₃にのみシングレットバンドに由来する吸着種が形成しているためと解釈できる(常圧硫化Co-Mo/Al₂O₃に関しては、次章で述べる)。このNO吸着種は、これまでに同定されていない未知の吸着種であり、これはCo-Mo/Al₂O₃に未知の配位不飽和サイトが形成することを示唆している。従来の研究では、シングレットバンドを示すNO吸着種の形成を考慮していないため、そこでの配位不飽和サイトの分布に関する推定は必ずしも妥当とは言えない。

次に問題となるのは、この未知の配位不飽和サイトの形成と触媒の構成成分との関連である。これは単味の触媒には形成しないことから、CoとMoの相互作用と関連していることが予想される。この配位不飽和サイトの由来を明らかにした上で、硫化圧力の増加に伴うDRIFTスペクトルの変化の意味を検討する必要がある。本研究では第5章において、これらの点を検討した。

4.4 本章のまとめ

本章では、硫化圧力の増加に伴うCo-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布の変化を明らかにすることを目的として、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態を検討した。

まず、Co-Mo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを単味の触媒のその線形結合と比較したところ、Co-Mo/Al₂O₃の1790cm⁻¹のバンドの強度を線形結合で再現できないことが明らかとなった。このことから、Co-Mo/Al₂O₃上にはジニトロシル種に加えて、これとは吸着状態の異なるNO種も形成している可能性が示された。

上記のNO吸着種を分離するため、高圧硫化触媒に吸着したNOの昇温過程におけるDRIFTスペクトルを測定した(硫化圧力: 1.1MPa)。まず、単味の触媒ではいずれも昇温の過程でダブルットバンドの強度が減少した。これは、Mo(或いはCo)の配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOの脱離と解釈された。一方、Co-Mo/Al₂O₃では303~393Kの範囲でダブルットバンドの強度が減少するが、398及び403Kで1785cm⁻¹にシングレットバンドが残ることが明らかとなった。さらに、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOの昇温脱離スペクトルは348及び392Kに脱離ピークを示した。高温側の脱離ピークの温度はDRIFT測定においてシングレットバンドが現れる温度と良く一致したことから、Co-Mo/Al₂O₃上には2種類のNO吸着種が形成することが示唆された。

Co-Mo/Al₂O₃のダブルットバンドの波数はCo/Al₂O₃のそれとほぼ一致することから、これはCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOに由来すると推定された。一方、Co-Mo/Al₂O₃のシングレットバンドは、単味の触媒との比較では帰属することのできないIRバンドである。このことから、Co-Mo/Al₂O₃上には帰属することのできないNO吸着種も形成することが推定された。

引用文献

- 1) W. S. Millman, W. K. Hall, *J. Catal.*, **59**, 311 (1979).
- 2) A. Kazusaka, R. F. Howe, *J. Catal.*, **63**, 447 (1980).
- 3) K. Segawa, W. K. Hall, *J. Catal.*, **77**, 221 (1982).
- 4) Y. Okamoto, Y. Katoh, Y. Mori, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.*, **70**, 445 (1981).
- 5) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **75**, 354 (1982).
- 6) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 7) Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **120**, 29 (1989).

第5章 Co-Mo複合サイトの形成とそれに及ぼす硫化圧力の影響

5.1 はじめに

第4章では、昇温脱離法を用いて高圧硫化(1.1MPa)Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態を検討した。その結果、Co-Mo/Al₂O₃上にCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOに加えて、これまでに同定されていない未知の吸着種が形成することが推定された。すなわち、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルには1785cm⁻¹にシングレットバンドが隠れていることを明らかにした。これまでに、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのIRスペクトルに関して、シングレットバンドに言及した報告はなされていない。これは、Co-Mo/Al₂O₃に未知の配位不飽和サイトが形成していることを示唆している。本章では、この配位不飽和サイトと触媒の構成成分との関連を検討し、その結果に基づき硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を明らかにすることを目的とした。

第4章で述べたように、上記のシングレットバンドは単味の触媒(Mo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃)のスペクトルには現れない。このことから、Co-Mo/Al₂O₃のシングレットバンドはMo/Al₂O₃にCoを添加することではじめて形成する配位不飽和サイトに吸着したNOに由来すると言える。この意味で、第4章で得られた結果とTopsøeら^{1),2)}が提案したCo-Mo-S modelとの間に接点を見出すことができる。すなわち、彼らはMo/Al₂O₃にCoを添加することにより、Moと相互作用したCoに配位不飽和サイトが形成すると推定した。CoとMoが相互作用した配位不飽和サイトの形成という考え方は、第4章の結果を解釈する上で重要である。しかし、Co-Mo-S modelは常圧硫化Co-Mo/Al₂O₃に対して提案されたものであり、これをそのまま高圧硫化触媒に適用できることを示した結果は本研究でも得られていない。さらに、Topsøeらの実験結果の解釈にも問題点を指摘することができる。すなわち、彼らはCoの添加量を変えた時の吸着NOのIRスペクトルの変化に基づき、(Co-Mo-S相の)Coに選択的に配位不飽和サイトが形成すると提案した(第3章)。しかし、彼ら³⁾はCo-Mo/Al₂O₃

のIRバンドを単味の触媒との比較から帰属している。Topsøeらの見出したIRスペクトルの変化の意味を明らかにするためには、線形結合及び昇温脱離法による検討が必要である。

以上に述べたことから本章では、シングレットバンドの由来をCoとMoが相互作用した配位不飽和サイトの形成という観点から検討した。このためまず、単味の触媒の物理混合物に吸着したNOのDRIFTスペクトルを線形結合及び昇温脱離法を用いて解析した。物理混合物では、CoとMoの配位不飽和サイトが独立して存在すると予想されることから、Co-Mo/Al₂O₃のシングレットバンドの由来を検討する際の参照物質になると考えられる。さらに、シングレットバンドの面積強度に及ぼすCo/Moモル比の影響に注目し、Co/Moモル比を変えた触媒のDRIFTスペクトルを同様の手法により解析した。そして、これらの結果に基づき、硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を検討した。

5.2 結果及び考察

5.2.1 Mo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物の配位不飽和サイト

本節では、Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルをMo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物のそれと比較することで、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討した。

図5.1にCo-Mo/Al₂O₃に0.1～5.1MPaで硫化を施した時のDRIFTスペクトルを示す(室温で測定)。同じ図に、単味の触媒のスペクトルの線形結合も示した。第4章では、0.1及び1.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは1785cm⁻¹のIRバンドの強度を線形結合で再現することができないこと、両者の差は1.1MPaの時に顕著であることを述べた。図5.1をみると、硫化圧力を3.1或いは5.1MPaとした場合でも、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルは線形結合で再現することができないことが分かる。一方、同様の手法でMo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物のスペクトルを解析した結果を図5.2に示す。なお、物理混合物はCo/Moモル比がCo-Mo/Al₂O₃のそれ(0.56mol/mol)と等しくなるように調製した。物理混合物に0.1～5.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは、いずれも1840、1780及び1680cm⁻¹付近にバンドを示し、これらのバンドの相対強度は硫化圧力により変化しないことが分かる。このことは、物理混合物の配位不飽和サイトの分布が硫化圧力を変えても、ほとんど変化しないことを示唆している。さらに、Co-Mo/Al₂O₃と対照的な点は、物理混合物のスペクトルが単味の触媒のスペクトルの線形結合で良く再現できることである。これは、物理混合物では、CoとMoの配位不飽和サイトが独立して形成していることを示唆している。この結果に基づけば、Co-Mo/Al₂O₃にはCoとMoが相互作用した配位不飽和サイト(以下、Co-Mo複合サイトと記す)が形成していると推測される。

第4章では、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルを単味の触媒のその線形結合で再現することができないのは、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルにのみ1785cm⁻¹にシングレットバンドが現れることに起因すると解釈した。上記の考えとあわせると、1785cm⁻¹のシングレットバンドはCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属される。但し、この帰属の妥当性は、Mo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物のスペクトルが、昇温過程においてもシングレットバンドを示さ

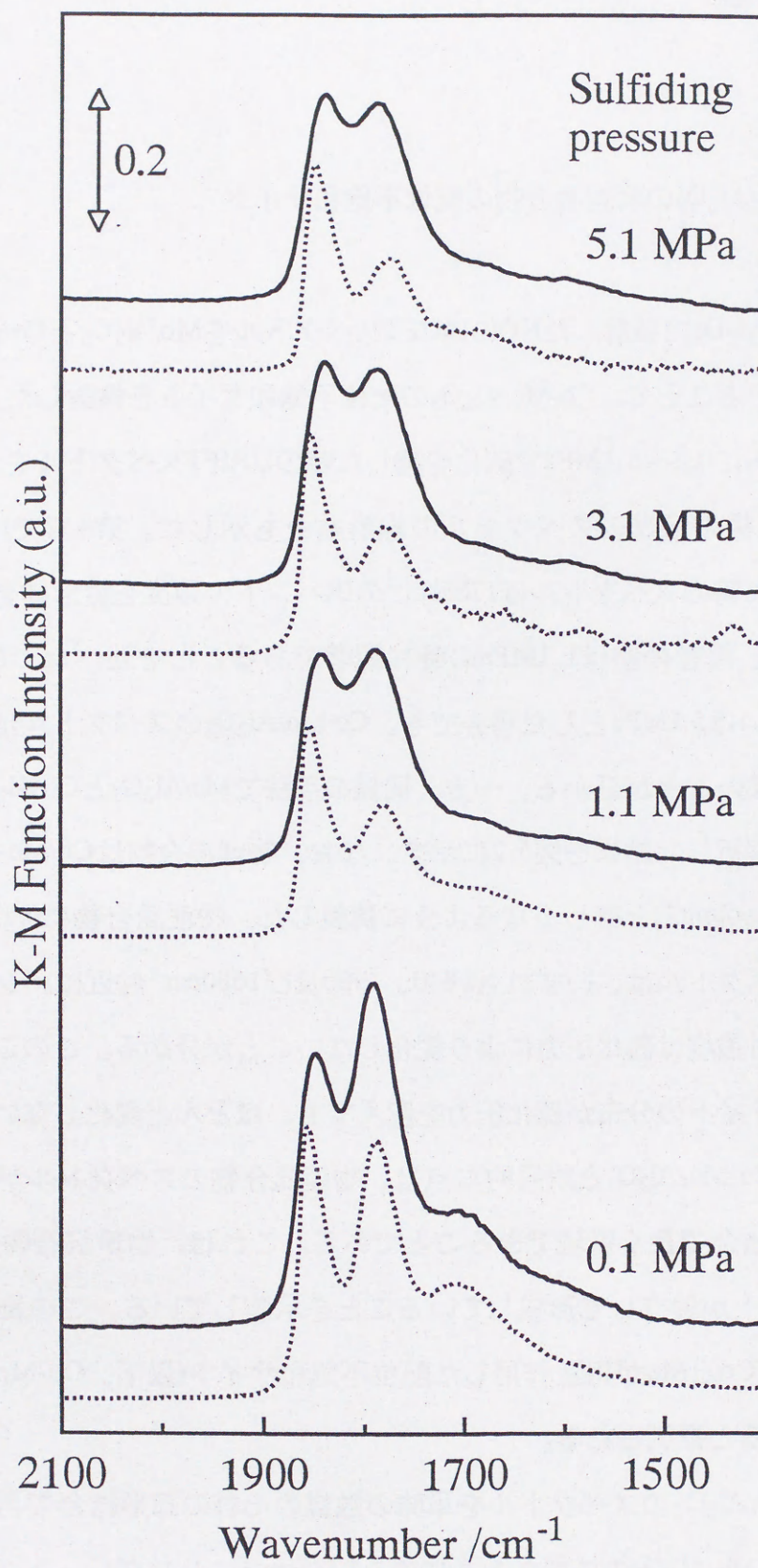


Fig. 5.1 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃ (—), and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ (.....)

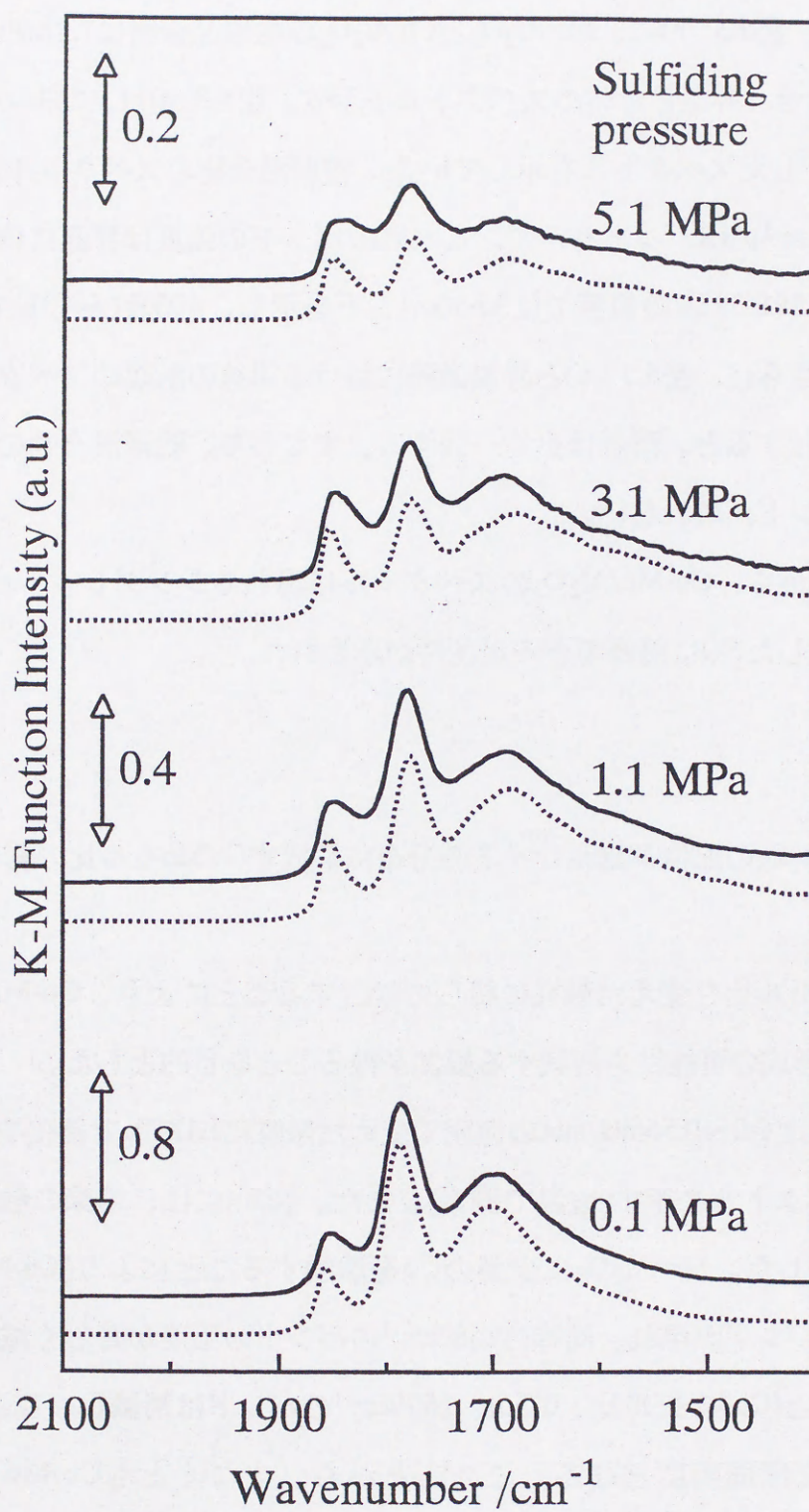


Fig. 5.2 DRIFT spectra of NO adsorbed on a physical mixture of Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃(—), and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃(.....)
Co/Mo ratio of a physical mixture: 0.56 mol/mol

ないことを前提とする。そこで、物理混合物に吸着したNOの昇温過程におけるDRIFTスペクトルを測定した。図5.3 a)に、Mo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物に1.1MPaで硫化を施した後、NOを吸着させ、昇温した時のスペクトルを示す。図5.3 a)は、333~433K(10K間隔)、及び473Kで測定したスペクトルを示している。物理混合物のスペクトルは、298Kで1840、1780及び1680cm⁻¹にIRバンドを示す。これらのバンドの強度は昇温に伴い減少し、423Kで消滅するが、298-393Kの範囲では3本のバンドを示し、403及び413Kでは2本のバンドを示している。さらに、図5.3 a)と昇温過程における単味の触媒のスペクトルの線形結合(図5.3 b))を比較すると、両者は良く一致する。すなわち、物理混合物のスペクトルにはシングレットバンドが現れない。

以上に述べた結果から、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルに現れるシングレットバンドがCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できる可能性が示された。

5.2.2 硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼすCo/Moモル比の影響

本節では、Co/Moモル比を変えた触媒に関して検討することにより、Co-Mo/Al₂O₃上でのCo-Mo複合サイト形成の可能性を補強する根拠を得ることを目的とした。

図5.4にCo/Moモル比を0~0.56mol/molの範囲で変えた触媒に1.1MPaで硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを示す(室温で測定)。また、図5.4には、単味の触媒のスペクトルの線形結合も示した。Mo/Al₂O₃に少量のCoを添加することにより(Co/Moモル比: 0.28)、1833cm⁻¹にIRバンドが現れ、同時に1680cm⁻¹のバンドの強度が著しく減少する。Co添加量をさらに増すと(Co/Moモル比: 0.56)、1679cm⁻¹のバンドは消滅し、高波数側の2本のバンドの強度はほぼ同程度となる。このことから、少なくともCo/Moモル比が0-0.56mol/molの範囲では、Coの添加により、触媒の配位不飽和サイトの分布が著しく変化すると推測される。さらに、実測のスペクトルと線形結合との比較から、Co/Moモル比が0.28及び0.56mol/molの触媒はいずれも1785cm⁻¹のバンドの強度を線形結合で再現することができないが、両者の差はCo/Moモル比が0.56の触媒でより顕著であることが分かる。1785cm⁻¹のシングレットバンドがCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できるとすれ

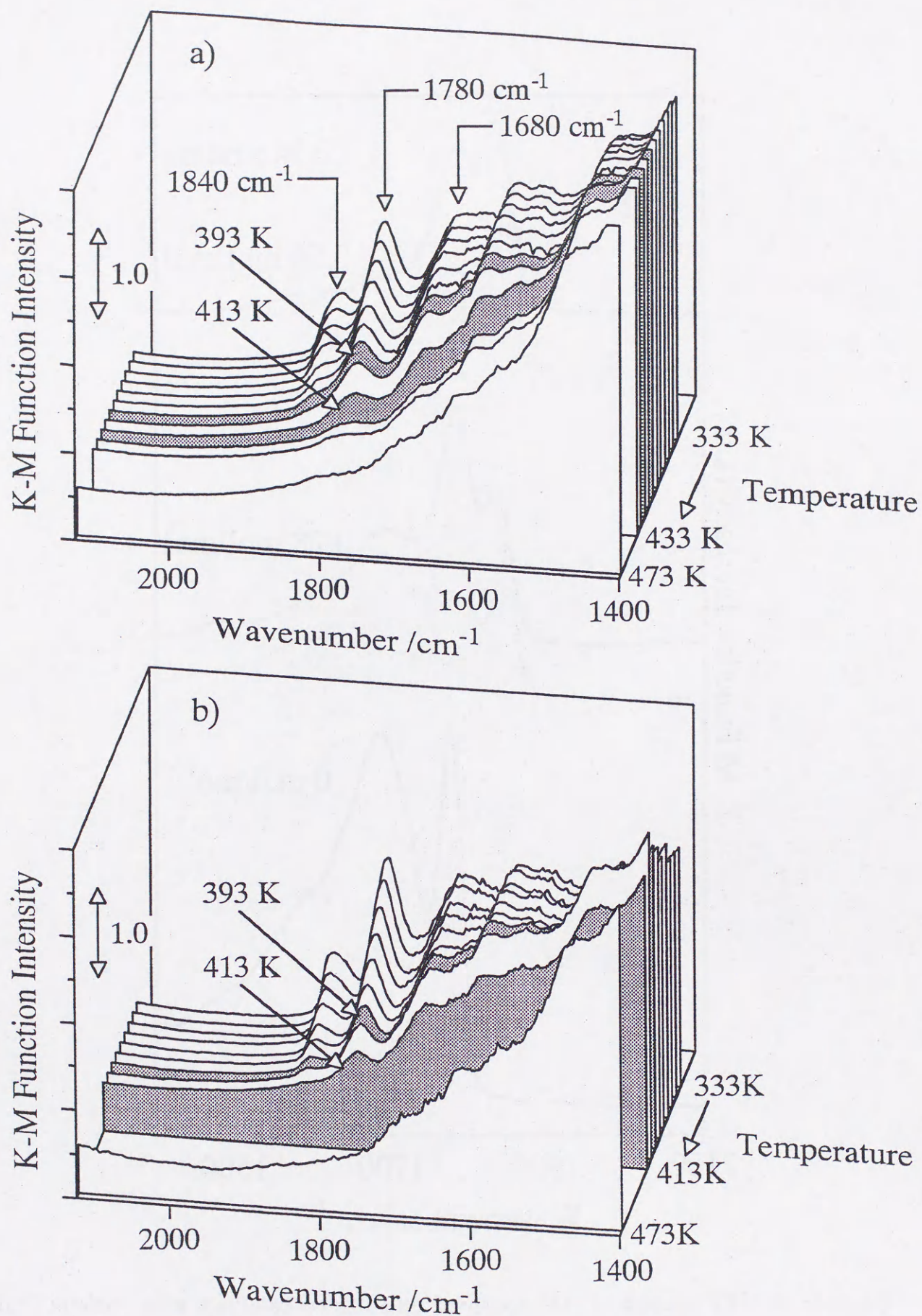


Fig. 5.3 DRIFT spectra of NO adsorbed on the physical mixture of Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ during TPD(a)), and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ during TPD(b))
Sulfiding pressure: 1.1 MPa

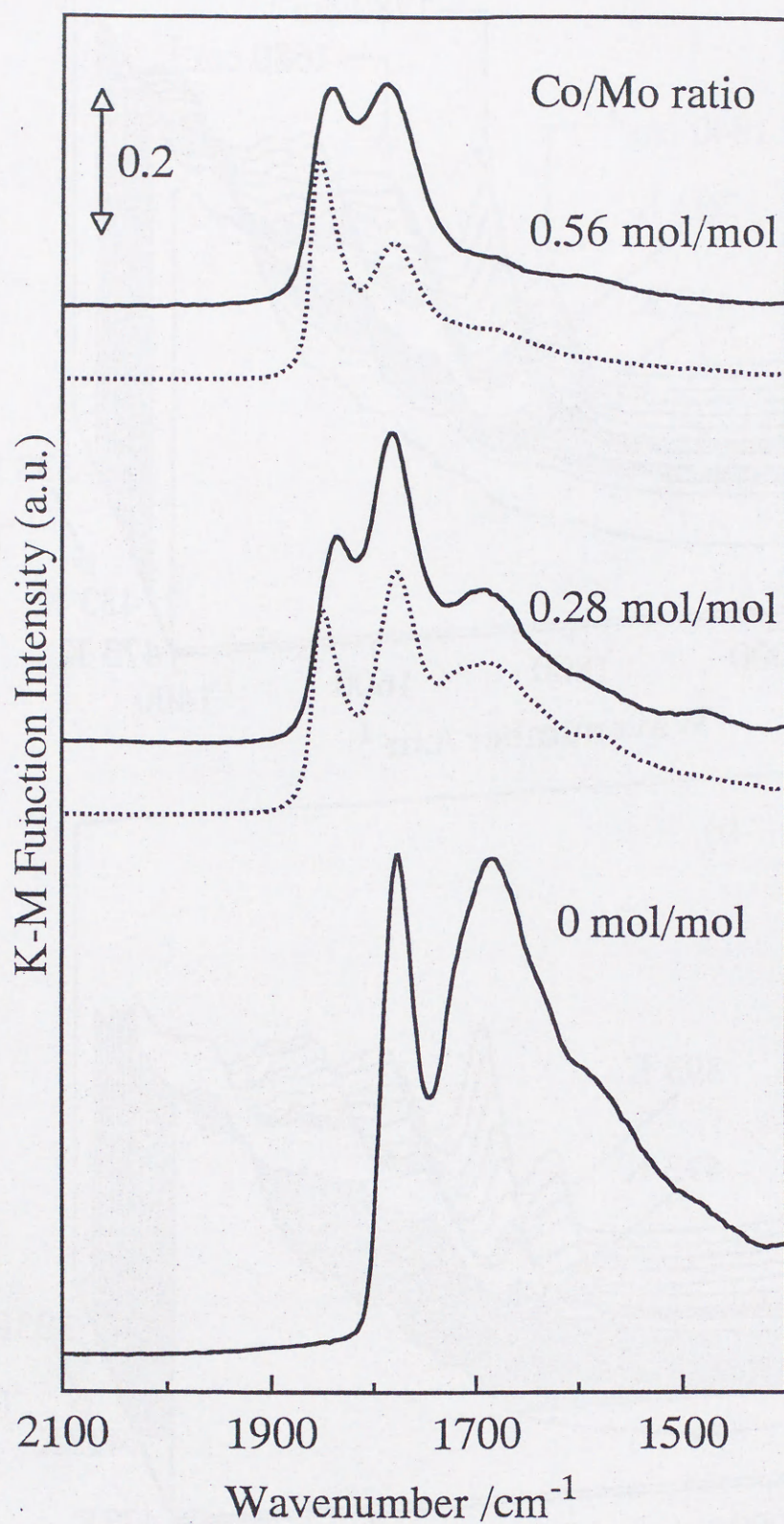


Fig. 5.4 DRIFT spectra of NO adsorbed on sulfided catalysts with various Co/Mo ratio(—), and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃(.....)
Sulfiding pressure: 1.1 MPa

ば、(少なくとも、Co/Moモル比が0~0.56mol/molの範囲では)Co/Moモル比の増加に伴い、実測のスペクトルと線形結合との差が拡大すると推定される。図5.4は、この推定と良く符合する。但し、これは、Co/Moモル比が0.28mol/molの触媒のスペクトルが 1785cm^{-1} にシングレットバンドを示すことを前提とする。

そこで、Co/Moモル比が0.28mol/molの触媒について、昇温過程における吸着NOのDRIFTスペクトルを測定した。図5.5に結果を示す(硫化圧力:1.1MPa)。この図には、299、323、343及び373~473(10K間隔)で測定したスペクトルが示してある。299Kでは、1832、1783及び 1679cm^{-1} にIRバンドが現れるが、昇温に伴いこれらのバンドの強度は減少する。この過程で、先ず1832及び 1783cm^{-1} のバンドの強度が減少することが分かる(299~383K)。これは、ダブルットの強度減少と解釈され、この温度範囲で、Coの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種が脱離すると推測される。同様に、383及び393Kでは、1783及び 1679cm^{-1} (ダブルット)の強度が減少しており、Moの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種が脱離すると推測される。さらに、403~473Kの範囲では、 1783cm^{-1} にシングレットバンドを確認することができる。これらのことから、Co/Moモル比が0.28mol/molの触媒のスペクトルはCo及びMoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種に由来するダブルット及び 1783cm^{-1} のシングレットバンドにより構成されていると考えられる。従って、この触媒のスペクトルから単味の触媒のその線形結合を引くことにより、ジニトロシル種に由来するダブルットを除去することができる。一方、Co/Moモル比が0.28mol/molの触媒のスペクトルにはシングレットバンドが現れていることから、図5.4における実測のスペクトルと線形結合との違いはシングレットバンドに起因すると考えられる。そこで、Co/Moモル比の増加に伴うシングレットバンドの面積強度の変化を把握するため、Co/Moモル比を変えた触媒の面積強度と線形結合のそれとの差を、Co/Moモル比に対してプロットした(図5.6)。この図には、Mo及びCoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種に由来するダブルットバンドの面積強度もプロットした。これらは、図5.4に示した線形結合の構成成分、すなわちMo/Al₂O₃及びCo/Al₂O₃のスペクトルに適切な係数を掛けた時の面積強度で表している。この図から、Co/Moモル比の増加に伴いシングレットバンドの面積強度が単調に増加することが分かる。この結果は、シングレットバンドがCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できることを支持するものである。

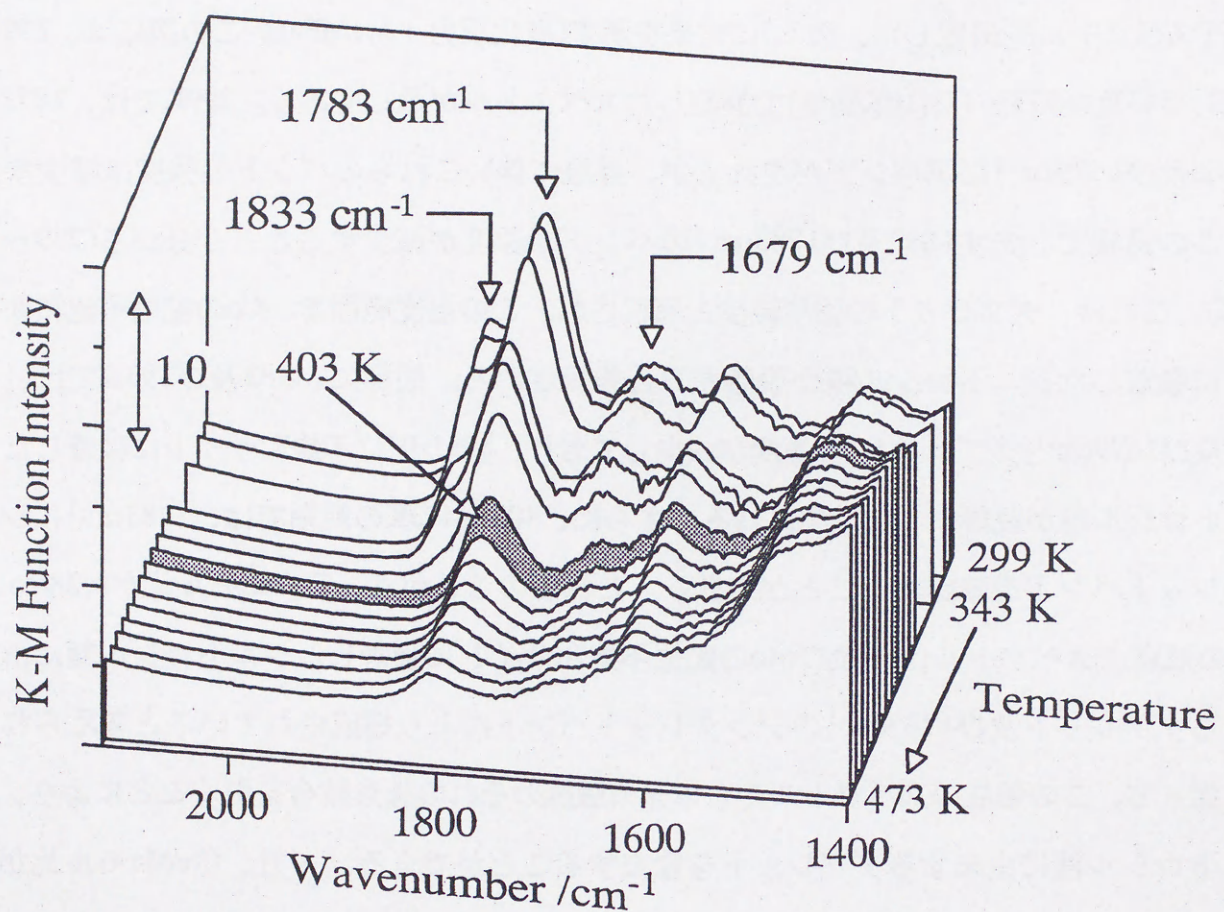


Fig. 5.5 DRIFT spectra of NO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa during TPD

Co/Mo ratio: 0.28 mol/mol

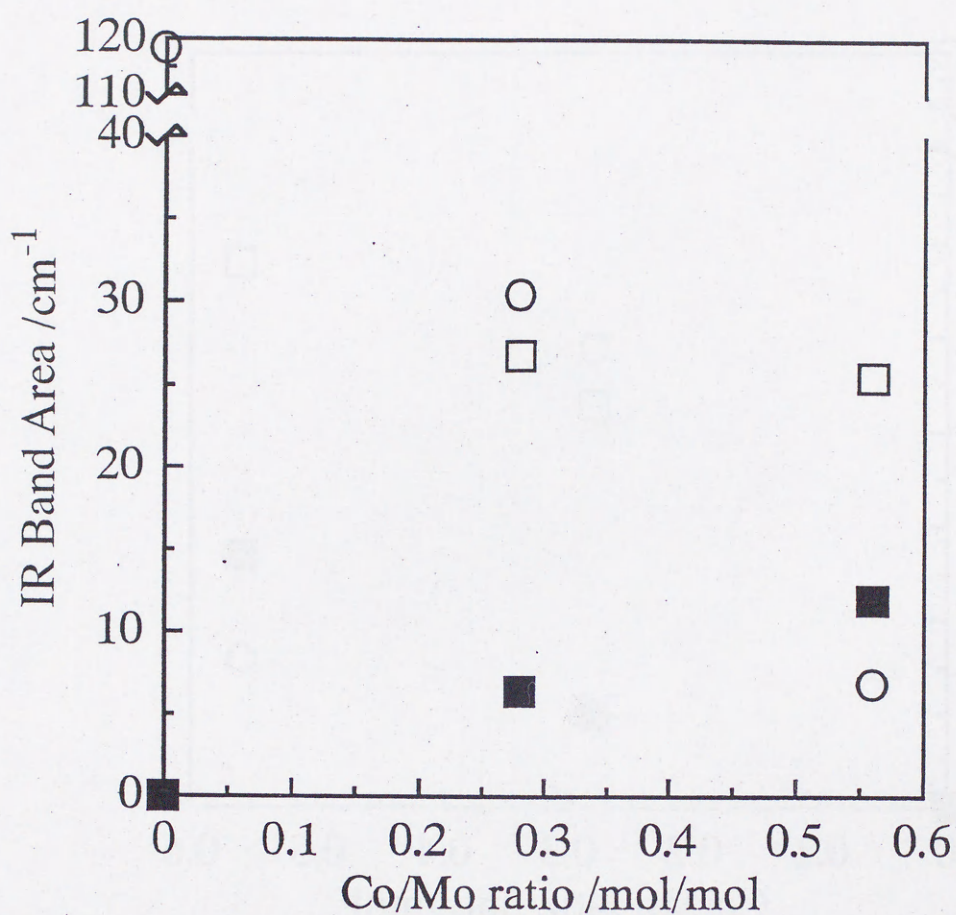


Fig. 5.6 Distribution of the coordinatively unsaturated sites on sulfided catalysts with various Co/Mo ratio

Sulfiding pressure: 1.1 MPa

○: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Mo, □: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Co, and ■: the singlet band at around 1785 cm⁻¹

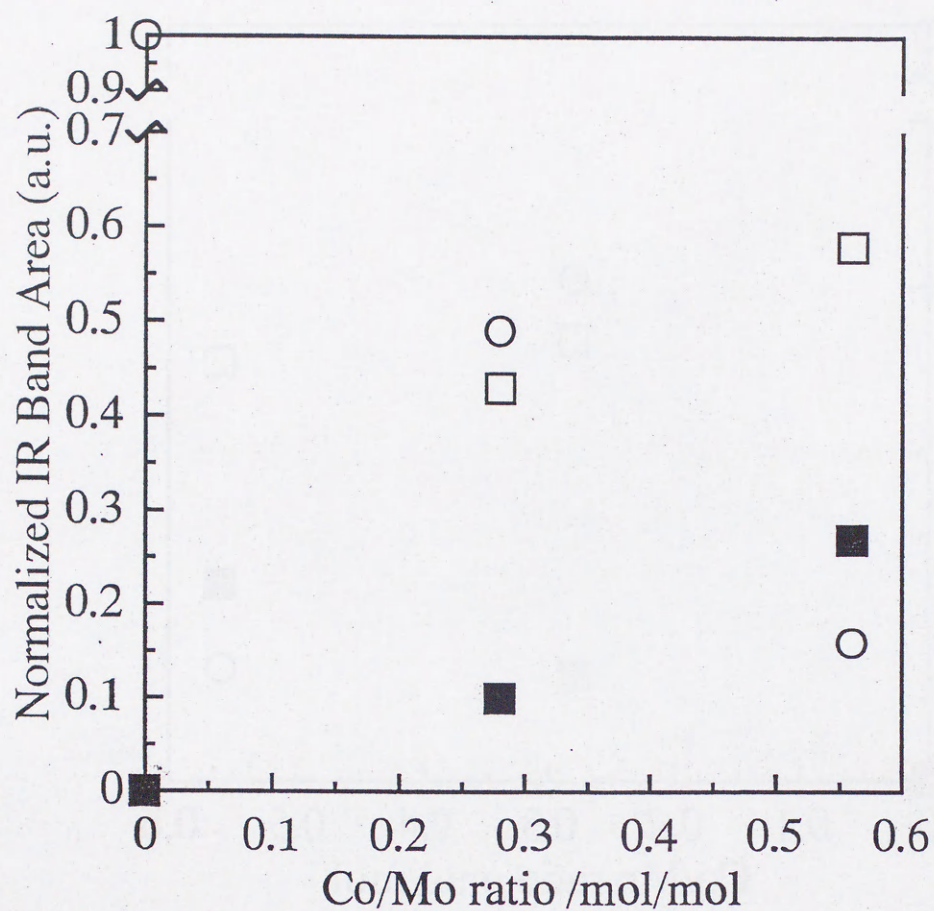


Fig. 5.7 Formation ratio of the coordinatively unsaturated sites on sulfided catalysts with various Co/Mo ratio

Sulfiding pressure: 1.1 MPa

○: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Mo, □: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Co, and ■: the singlet band at around 1785 cm^{-1}

図5.6は、各配位不飽和サイトに吸着したNOの吸光係数が不明であるので、厳密にはサイト間の量的な関係を示すものではない。しかし、Co/Moモル比を変えても各サイトに吸着したNOの吸光係数は変わらないという前提のもとで、配位不飽和サイトの数の変化を把握することができる。上記の帰属に基づけば、Co/Moモル比の増加に伴い、Moの配位不飽和サイトの数は急激に減少し、Co-Mo複合サイトの数は単調に増加すると示唆される。一方、Coの配位不飽和サイトの数はCo/Moモル比が0.28mol/molまでは増加するが、0.28~0.56mol/molの範囲では一定である。Co/Moモル比の増加に伴い、各配位不飽和サイトのしめる割合がどのように変化するかを図5.7に示した。この図は、図5.6に示した各バンドの面積強度をCo-Mo/Al₂O₃のそれで規格化したものである。図5.7から、Co/Moモル比の増加に伴いCo及びCo-Mo複合サイト形成の選択性が増加すると示唆される。

第2章では、Mo/Al₂O₃にCoを添加してもMo周囲の平均的な微細構造は変化しないことを明らかにした。一方、Coの添加に伴いCo-Mo複合サイトの数は増加する(図5.6)。これらの結果を考慮すると、Co-Mo複合サイトはMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定される。

5.2.3 Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響

本章では最後に、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響を検討した。硫化圧力の影響に関しては、これまでと同様に単味の触媒のスペクトルの線形結合との比較から検討することができる(図5.1)。すなわち、いずれの硫化圧力でも1785cm⁻¹のIRバンドの強度を単味の触媒のスペクトルの線形結合で再現することができないが、両者の差は硫化圧力が1.1MPa以上の時に顕著である。これは、Co-Mo/Al₂O₃に1.1MPa以上の圧力で硫化を施すことにより、シングレットバンドの占める割合が増加することを示す。従って、5.2.1及び5.2.2で述べた考えにもとづけば、高圧硫化の影響はCo-Mo複合サイト形成の選択性の増加と解釈される。

図5.8にCo-Mo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した時の昇温過程における吸着NOのDRIFTスペクトルを示す。この図は、299、323及び343~473K(10K間隔)で測定したスペクトルを

示している。299Kでは、1840、1788及び1690 cm^{-1} にIRバンドが現れるが、昇温に伴いこれらのバンドの強度は減少する。この時、先ず299～408Kで高波数側のダブルット(1840及び1788 cm^{-1})の強度が、また383～423Kでは低波数側のダブルット(1788及び1690 cm^{-1})の強度が減少していることが分かる。これらはそれぞれ、Coの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種の脱離及びMoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種の脱離に対応すると推測される。さらに、428～473Kの範囲では、1788 cm^{-1} にシングレットバンドが現れている。従って、Co-Mo/ Al_2O_3 に0.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは、Co及びMoの配位不飽和サイトに吸着したジニトロシル種に由来するダブルット及び1788 cm^{-1} のシングレットバンドにより構成されていると考えられる。結局、Co-Mo/ Al_2O_3 に0.1MPaで硫化を施した時のスペクトルと単味の触媒のその線形結合との差は、Co-Mo/ Al_2O_3 の1788 cm^{-1} のシングレットバンドの強度を表していると考えられる。図5.9に、各バンドの面積強度を硫化圧力に対してプロットした結果を示す。計算方法は5.2.2(図5.6)で述べたとおりである。この図から、Co-Mo/ Al_2O_3 に1.1MPa以上の圧力で硫化を施すことにより、Mo及びCoの配位不飽和サイトの数は減少するが、Co-Mo複合サイトの数は変化しないことが示唆される。図5.10に各バンドの面積強度を硫化Co-Mo/ Al_2O_3 のスペクトルの面積強度で規格化した結果を示した。図5.9から予想されるように、高圧硫化によりCo-Mo複合サイトが形成する割合は増加する。一方、Coの配位不飽和サイトの数は高圧硫化により減少するが、Moの配位不飽和サイトの減少が著しいため結果的にCoの配位不飽和サイトが形成する割合が増加することが分かる。

以上に述べてきたように、第3～5章までNOをプローブとした測定から高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の配位不飽和サイトを検討してきた。しかし、NOをプローブとした検討だけでは限界があると考えられる。つまり、以上の論旨では昇温を伴う測定結果に比較的に重点が置かれているが、昇温の際に N_2O 及び NH_3 が脱離しており、これが測定結果にどのような影響を及ぼしているのかは不明のままである。この点を考慮して第4及び5章では、常に室温で測定したDRIFTスペクトルとの対応から検討を進めてきたが、さらに別の角度からの検討が必要である。このため、次章ではCOをプローブとして高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の配位不飽和サイトを検討した。

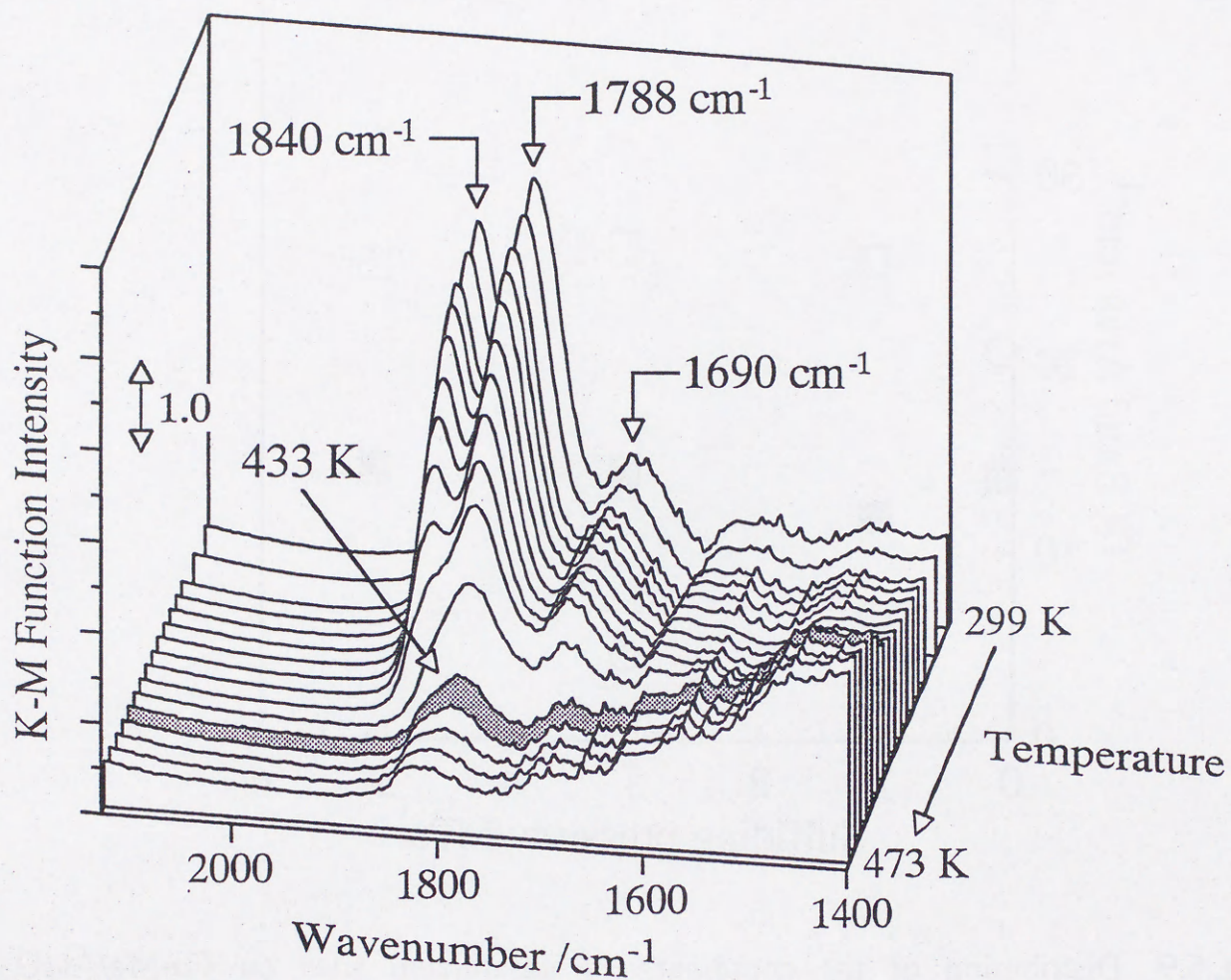


Fig. 5.8 DRIFT spectra of NO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 0.1 MPa during TPD

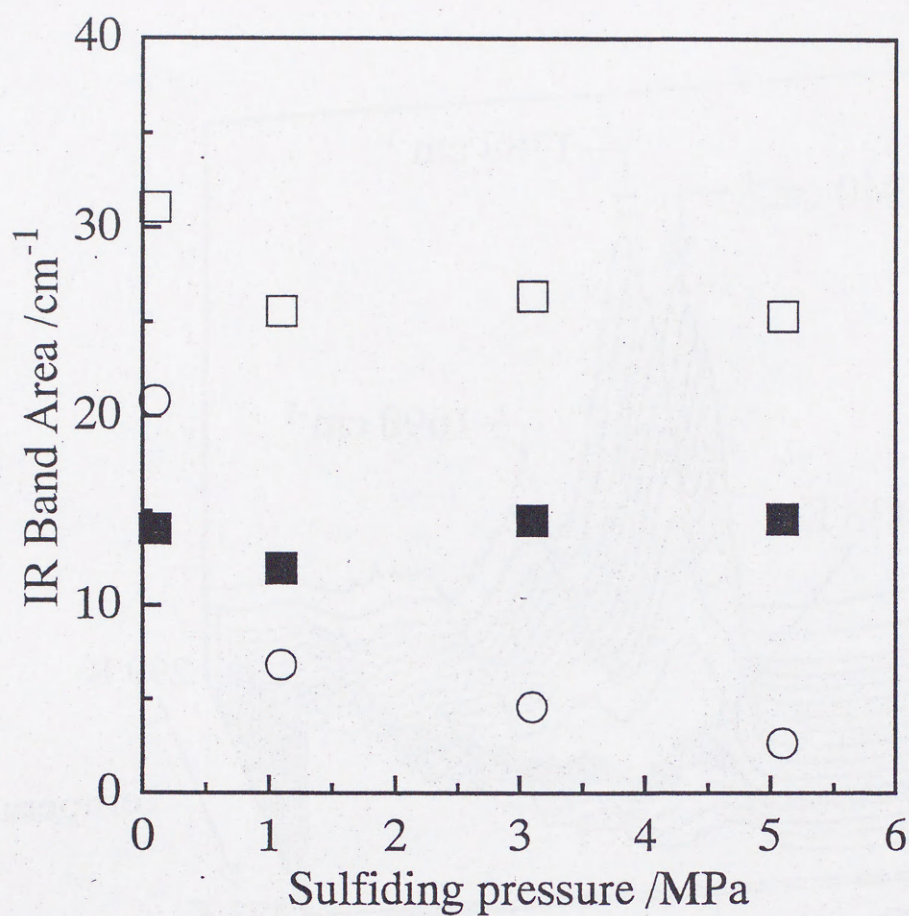


Fig. 5.9 Distribution of the coordinatively unsaturated sites on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

○: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Mo, □: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Co, and ■: the singlet band at around 1785 cm⁻¹

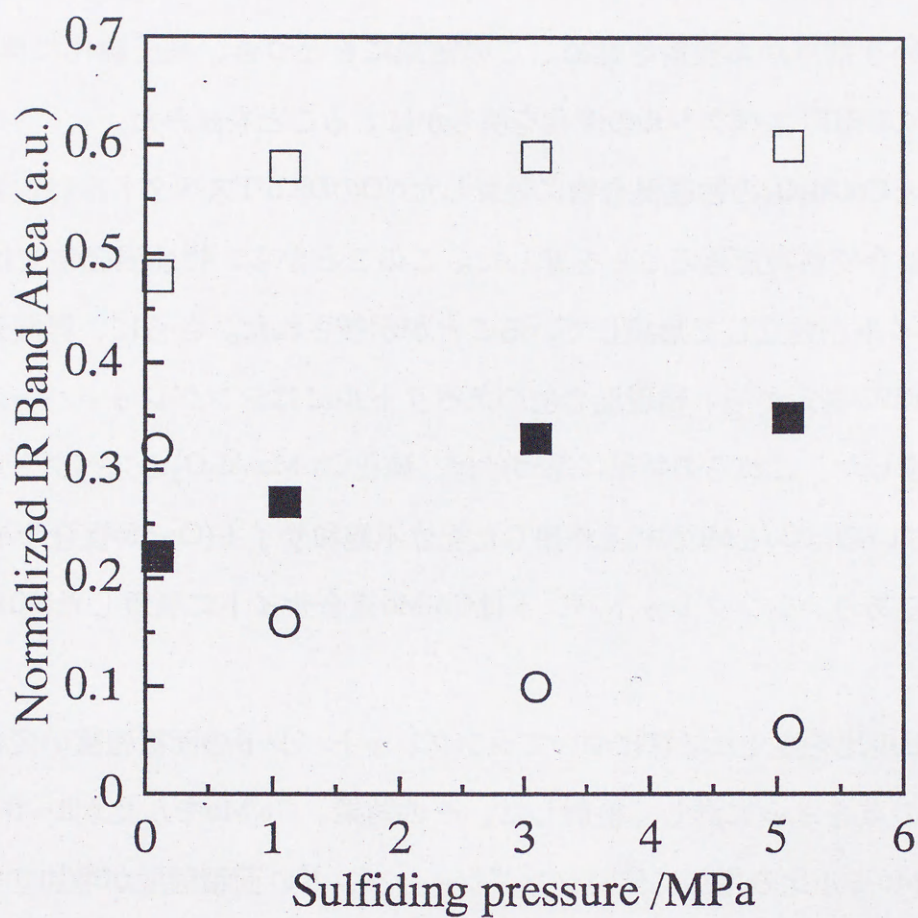


Fig. 5.10 Formation ratio of the coordinatively unsaturated sites on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

○: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Mo, □: the doublet bands of dinitrosyl species adsorbed on CUS of Co, and ■: the singlet band at around 1785 cm⁻¹

5.3 本章のまとめ

本章では、第4章で見出したCo-Mo/Al₂O₃のシングレットバンドに関して、CoとMoからなる複合サイトという観点から検討を進め、この結果にもとづき、高圧硫化に伴うCo-Mo/Al₂O₃の吸着NOのDRIFTスペクトルの変化を明らかにすることを試みた。

まず、Mo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物に吸着したNOのDRIFTスペクトルは、単味の触媒のその線形結合で再現できることを示した。このことから、物理混合物ではCoとMoの配位不飽和サイトが独立して形成していることが示唆された。さらに、昇温過程における吸着NOのDRIFT測定から、物理混合物のスペクトルにはシングレットバンドが隠れていないことを示した。これらの結果に基づけば、硫化Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルが線形結合で表現できないのはCoとMoが相互作用した配位不飽和サイト(Co-Mo複合サイト)が形成しているためであり、シングレットバンドはCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できる。

そこで、Co/Moモル比を変えた触媒についてシングレットバンドの面積強度の変化を調べることでこの点をさらに詳しく検討した。その結果、Co/Moモル比が0~0.56mol/molの範囲ではCo/Moモル比の増加に伴いシングレットバンドの面積強度が増加することが示された。これは、シングレットバンドがCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できることを支持する。これらの結果から、本研究ではシングレットバンドをCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属した。さらに、Coの添加に伴いCo-Mo複合サイトの数は増加するが、Mo周囲の平均的な微細構造はほとんど変化しないことから(第2章)、Co-Mo複合サイトをMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定した。以上の結果をCo/Moモル比を変えた時のHDS活性と比較すると(第1章、図1.3)、Co-Mo複合サイトの形成がHDS活性の増加に対応していることが分かる。このことから、Co-Mo複合サイトがHDS活性サイトである可能性を指摘することができる。

シングレットバンドがCo-Mo複合サイトであるという帰属を基に、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響について検討した。その結果、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことにより、Mo及びCoの配位不飽和サイトの数は減少するが、Co-Mo

複合サイトの数は変化しないことが示唆された。さらに、高圧硫化に伴うMoの配位不飽和サイトの数の減少が著しいため、高圧硫化によりCo及びCo-Mo複合サイトの形成する割合が増加することが示唆された。これは、触媒調製の立場から見ると、全てのCoをHDS反応に有効に利用できていないことを意味する。言い換えれば、Co-Mo複合サイトを効率よく形成させることにより、Co-Mo/Al₂O₃のHDS活性を向上させることができる可能性がある。

引用文献

- 1) H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26** (3&4), 395 (1984).
- 2) H. Topsøe, B. S. Clausen, N.-Y. Topsøe, E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25 (1986).
- 3) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).

第6章 COをプローブに用いた配位不飽和サイトに関する 検討

6.1 はじめに

第3章～5章では、NOをプローブに用いて高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討した。先ず第3章では、DRIFT測定により硫化圧力の増加に伴い配位不飽和サイトの分布が著しく変化することを見出した(第3章)。さらに、昇温脱離法により高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを帰属し、これに基づき硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を推定した(第4章及び5章)。しかし、昇温時にNH₃及びN₂Oが生成しておりこれがバンドの帰属に何らかの影響を及ぼしている可能性もあり、この場合には上記の推定の意味は不明確となってしまう。この問題点を補うためには、NO以外のプローブ分子を用いて同様に検討する必要がある。このため、本章ではCOをプローブとして高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討した。

第4章で述べたように、硫化Mo/Al₂O₃及び硫化Co/Al₂O₃上にNOはジニトロシル型で吸着すると推定されている¹⁾⁻⁵⁾。一方、COに関してはC₁-ケミストリーとの関連からFe、Co、或いはNi触媒上での吸着状態が精力的に検討されてきた⁶⁾。また、貴金属触媒に関して、接触酸化反応との関わりから単(多)結晶上での吸着、拡散及び脱離の素過程が種々の手法により検討されており^{7),8)}、酸化反応のダイナミクスに関する知見も得られている⁸⁾⁻¹⁵⁾。さらに、COは担持金属触媒の分散度或いは電子状態を検討するためのプローブとしても用いられている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。これらに関しては、2200～2000cm⁻¹に現れるIRバンドはリニヤー型で吸着したCOに、また2000～1650cm⁻¹のそれはブリッジ型で吸着したCOに帰属されている⁶⁾。なお、リニヤー型のCO吸着種は1つの配位不飽和サイトにCOが1～3分子吸着したものである(M(CO)_n、n=1～3)¹⁹⁾。しかし、これらと比較して硫化物触媒のキャラクターゼーションにCO吸着を適用した例は著しく少ない。本節では特にNOとCOの吸着状態の違いを明確にするため、単味の触媒に吸着したCOのIRスペクトルについて説明する。

Periは、常圧硫化Mo/Al₂O₃に室温でCOを吸着させた時のIRスペクトルを測定し、2100cm⁻¹にバンドが現れることをはじめて報告した²⁰⁾。その後、Bachelierらも2105cm⁻¹にバンドが現れることを報告している²¹⁾。しかし、COはNOと比較してカチオン性の配位不飽和サイトに非常に弱く吸着することが示されており¹⁹⁾、室温ではMoの配位不飽和サイトにCOが飽和吸着できない可能性があった。このため、Zakiら²²⁾、Maugeら²³⁾は液体窒素温度でCO吸着及びIR測定を試みたが、彼らも2100cm⁻¹付近にのみバンドが現れることを報告している(但し、この条件では担体に吸着したCOに由来するバンドも現れる)。上記の帰属との対応から、2100cm⁻¹付近のバンドはMoの配位不飽和サイトにリニヤー型で吸着したCO(M(CO))と言われている。また、常圧硫化Co/Al₂O₃に吸着したCOは2060cm⁻¹付近にバンドを示すことが報告されており^{21),23),24)}、同様にCoの配位不飽和サイトにリニヤー型で吸着したCOに帰属されている。

このように、NOとCOでは単味の触媒上の吸着の化学量論が異なると推定されており、COプローブ法を適用することでNOプローブ法とは異なる角度から高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討できると考えられる。例えば、最近になってMullerら²⁵⁾は硫化Mo/Al₂O₃に吸着したCOのIRスペクトルに2100cm⁻¹のバンドに加えて2060cm⁻¹にショルダーバンドが現れることを見出し、COプローブ法によりMoS₂類似構造のエッジサイト(高波数側のバンド)とコナーサイト(低波数側のバンド)を区別できると提案した。NOプローブ法ではこのような区別をした報告はこれまでにない。また、Maugeら²³⁾の報告によれば硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したCOのIRスペクトルを測定することでMoの配位不飽和サイトに吸着したCOとCoの配位不飽和サイトに吸着したCOを区別できる(但しこの点に関しては過去の報告に食い違いが見られるため、6.3.1で再度検討する)。さらに、NO吸着により硫化物触媒が酸化される可能性が指摘されていること²⁶⁾も、COプローブ法を適用することの意義として挙げるができる。

以上に述べた理由から、本章ではCo-Mo/Al₂O₃に0.1~3.1MPaで硫化を施した時の吸着COのDRIFTスペクトルを測定した。その際、硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化に関してNOプローブ法との整合性に注目した。

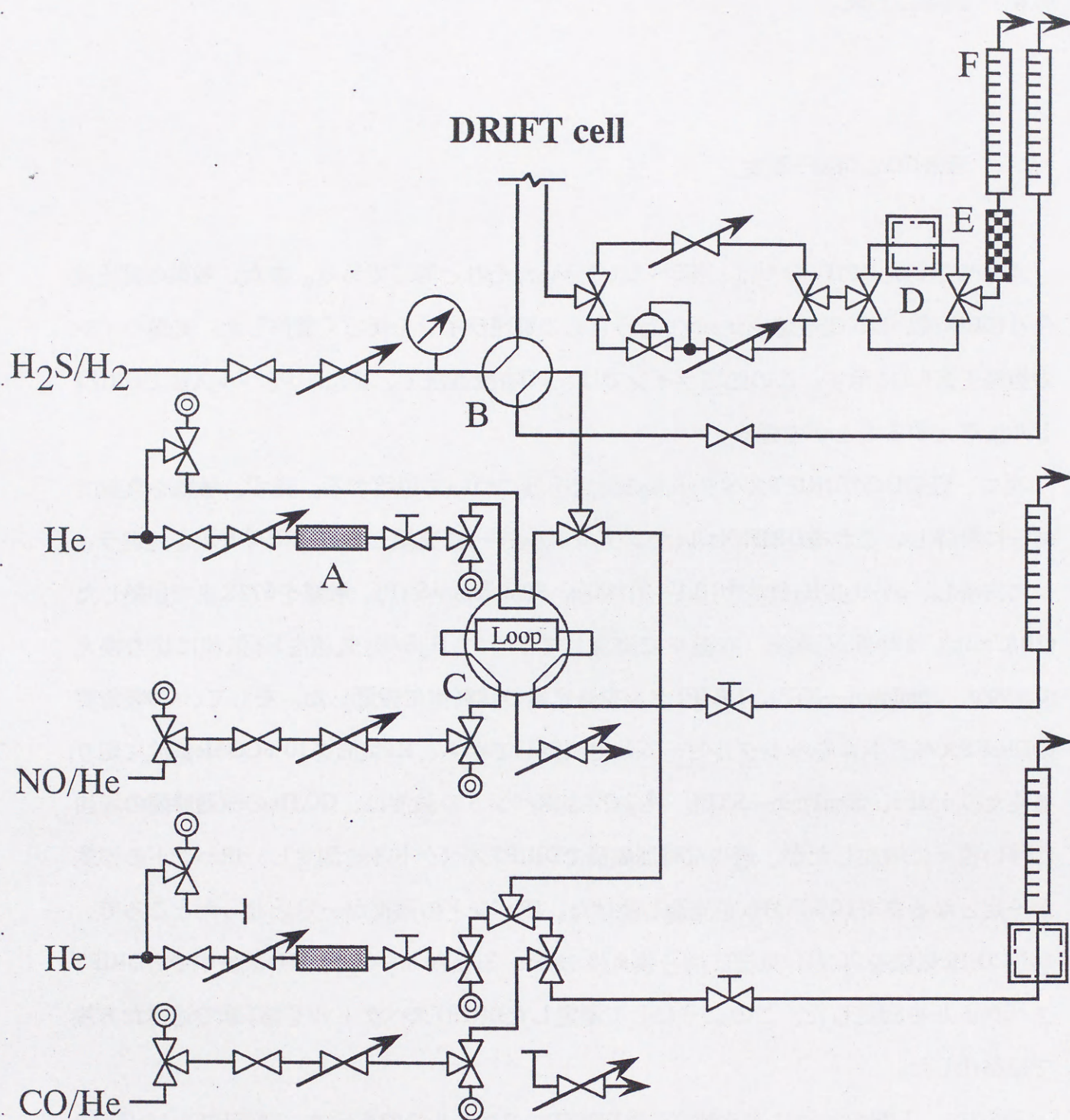
6.2 実験方法

6.2.1 吸着COのDRIFT測定

本章で用いたDRIFTセルは、第3～5章で用いたそれと同じである。また、触媒の高圧硫化及びCO(或いはNO)吸着を*in-situ*で行うための処理ラインを新しく製作した。処理ラインの概略を図6.1に示す。この処理ラインでは、COを流通法で、またNOをパルス法でDRIFTセルに導入することができる。

次に、吸着COのDRIFTスペクトルの測定手順について説明する。まず、触媒を乳鉢で均一に粉碎し、これをDRIFTセル(サンプルホルダー)に充填した。DRIFTセルを処理ラインに接続し、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中(0.1～3.1MPa、30ml/min—STP)、触媒を673Kまで加熱した(20K/min)。1時間経過後、室温まで降温してから5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流をHe気流に切り換え(0.1MPa、30ml/min—STP)、DRIFTセルを分光器の試料室に設置した。そして、CO吸着前のDRIFTスペクトルをシングルビーム法で測定してから、He気流を10%CO/He気流に切り替えた(0.1MPa、60ml/min—STP)。吸着COのIRバンドの強度は、CO/Heの流通時間の増加に伴い徐々に増加したが、適当な時間間隔でDRIFTスペクトルを測定し、IRバンドの強度が一定となるまで10%CO/Heを流通し続けた。IRバンドの強度が一定となったところで、10%CO/He気流を再びHe気流に切り換え(0.1MPa、30ml/min—STP)、He気流中でのDRIFTスペクトルを測定した。このようにして測定したDRIFTスペクトルを第2章で述べた方法で規格化した。

図6.2に、上記の手法により測定したDRIFTスペクトルの例を示す。触媒はCo-Mo/ Al_2O_3 であり、硫化圧力は1.1MPaである。DRIFTセルにCO/He気流を導入すると、2170、2070及び2050 cm^{-1} 付近にIRバンドが現われるが、2170及び2070 cm^{-1} のバンドは気相のCOに由来する(高波数側からそれぞれ、P及びR-枝)²⁷⁾。これらのバンドは、CO/He気流をHe気流に切り替えると消滅する。一方、2050 cm^{-1} 付近のバンドはCO/He気流をHe気流に切り換えても消滅しないことから、Co-Mo/ Al_2O_3 の配位不飽和サイトに吸着したCOに由来するバンドと言える。このバンドの強度は、He気流の流通時間が10～30分の間でほとんど変化しな



A: Deoxidizer

D: Furnace

B: 4-way ball valve

E: Soap-film flow meter

C: Gas sampler

F: Soda lime

Fig. 6.1 Schematic diagram of apparatus for CO(or NO) adsorption and DRIFT measurement

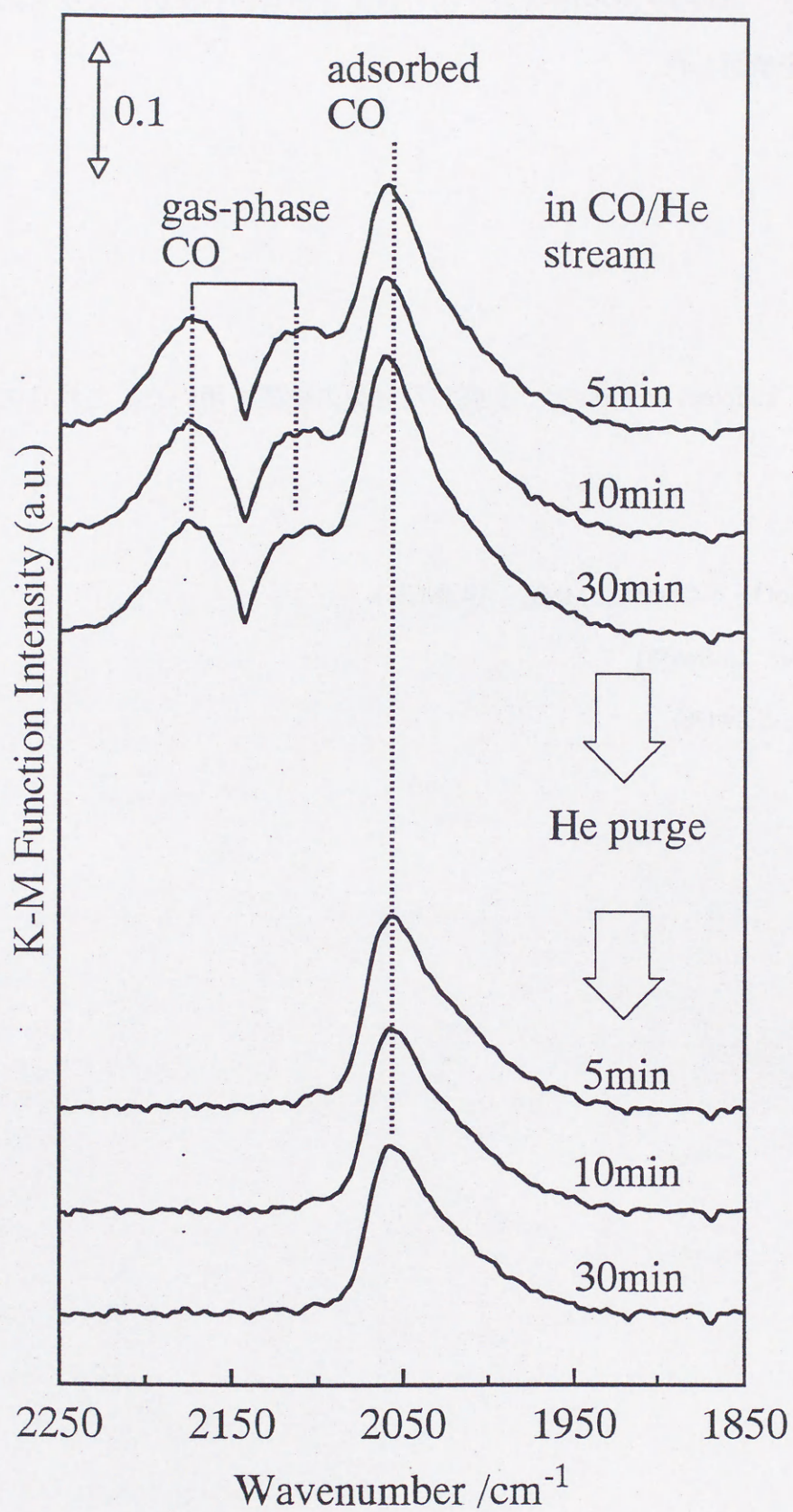


Fig. 6.2 DRIFT spectra of CO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at 1.1 MPa

い。本章では以下、CO/He気流をHe気流に切り替えてから10分後のスペクトルをもとに、硫化圧力の影響を検討した。

6.2.2 触媒

本章では全て、incipient wetness法で調製した自製の触媒を用いた。これらの組成を以下に記す。

Co-Mo/Al₂O₃(CoO : 4.42wt%、MoO₃ : 14.9wt%)

Mo/Al₂O₃(MoO₃ : 15.8wt%)

Co/Al₂O₃(CoO : 5.2wt%)

6.3 結果及び考察

6.3.1 高压硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したCOのDRIFTスペクトル

本章では先ず、Co-Mo/Al₂O₃に関して、吸着COのDRIFTスペクトルに及ぼす硫化圧力の影響について検討した。図6.3に、Co-Mo/Al₂O₃に0.1—3.1MPaで硫化を施した時のスペクトルを示す。0.1MPaで硫化を施した時のスペクトルには、2060cm⁻¹にIRバンドが、また2100cm⁻¹付近にショルダーが現れる。Maugeらは、常圧で硫化を施したCo-Mo/Al₂O₃に室温でCOを吸着させ、このもののIRスペクトルを測定した²³⁾。彼らのスペクトルを見ると、2110及び2065cm⁻¹にバンドが現れているが、高波数側のバンドの相対強度は本研究で得られたそれと比較して著しく強い。一方、Qinらも同様に室温でCOを吸着させているが、彼らのスペクトルには2065cm⁻¹にバンドが現れているのみであり、2100cm⁻¹付近にはショルダーすら確認することはできない²⁴⁾。

このように、2100cm⁻¹付近のバンドの強度に関して、既報のスペクトルに於いても違いがみられる。これらの違いは、触媒の硫化条件及びCOの吸着方法の違いに起因すると考えられる。すなわち、先ず、MaugeらはIRセルに一定容量のH₂S/H₂を封入して触媒を硫化しているが、Qinら及び本研究ではH₂S/H₂気流中で触媒を硫化している。Maugeらは計17時間触媒を加熱し続けているが、この条件では触媒の硫化が必ずしも十分に進行しないと推測される。彼らのスペクトルにのみ2100cm⁻¹のバンドが強く現れていることから、触媒の硫化度の違いがバンドの強度の違いに反映されたと考えられる。同様に、Qinらと本研究との違いは硫化時のH₂S/H₂濃度の違いに起因すると考えられる(Qinらは、15%H₂S/H₂気流中で触媒を硫化)。さらに、COの吸着方法の違いにも留意する必要がある。Maugeら及びQinらは定容吸着法を採用しているが、本研究では流通法を採用している。流通法では、気相のCO濃度を一定(本研究では10%)に保つことで、吸着COの被覆率をある程度高い状態に維持できると予想される。このため、気相のCOを除去した後でも、2110cm⁻¹のバンドをショルダーとしてとらえることができたと考えられる。このことと関連して、Parkerら²⁸⁾はCO流通下でDRIFTスペクトルを測定し(室温)、気相のCOに由来する

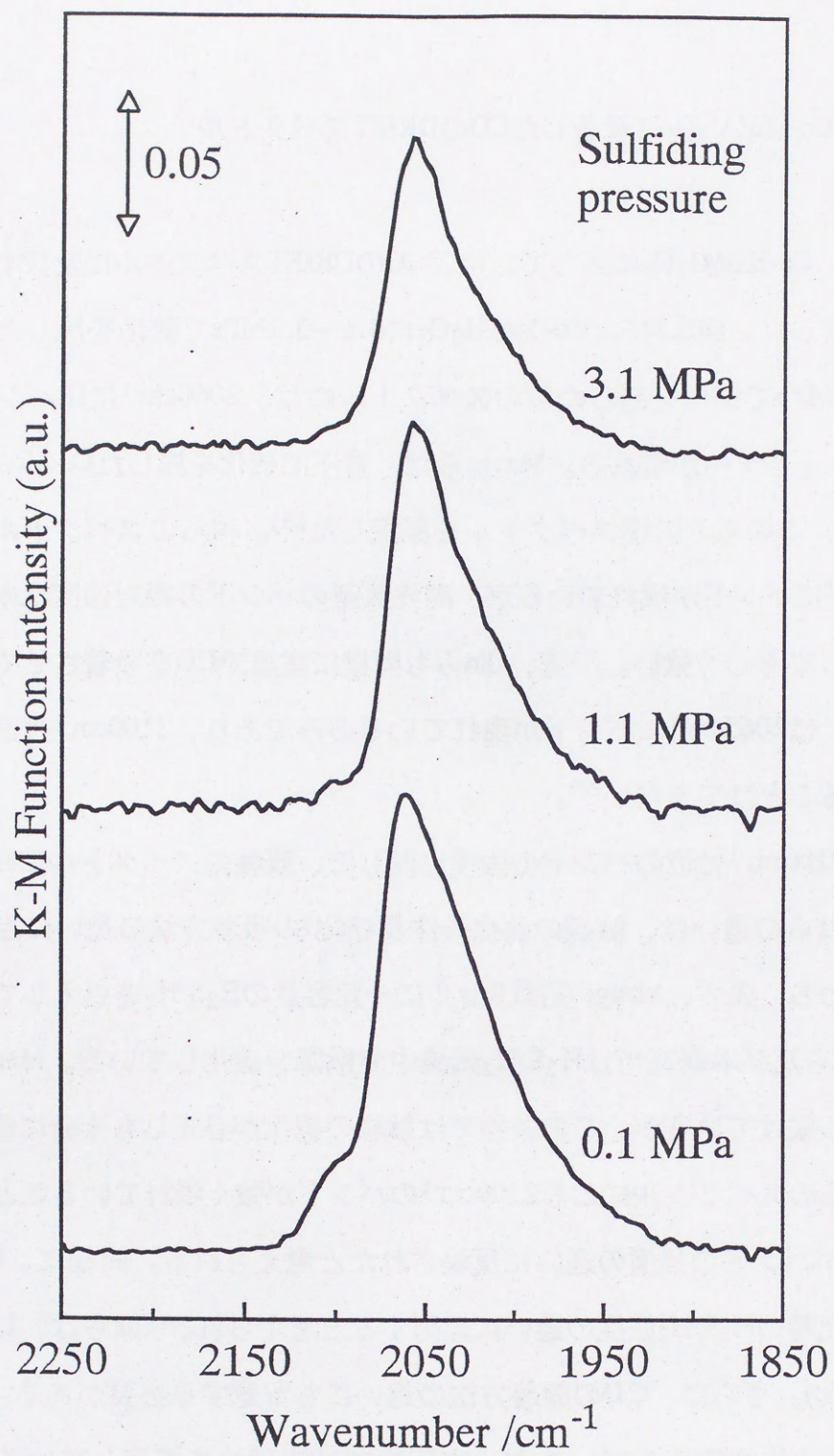


Fig. 6.3 DRIFT spectra of CO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

バンドを差スペクトルを計算することで除去した場合、 2100cm^{-1} 付近にバンドが現れることを報告している(但し、スペクトルのS/N比はそれほど良好とは言えない)。これらのことから、Co-Mo/ Al_2O_3 に吸着したCOのIRスペクトルは、硫化或いは吸着条件の違いを敏感に反映すると考えられる。本章では、配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響を検討するため、これらの点に十分注意を払った。

次に、Co-Mo/ Al_2O_3 に吸着したCOのDRIFTスペクトルに及ぼす硫化圧力の影響について述べる。図6.3から、Co-Mo/ Al_2O_3 に1.1及び3.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは 2050cm^{-1} にのみIRバンドを示すことが分かる。この時、 2100cm^{-1} 付近にショルダーを確認することはできない。図6.3のスペクトルに関して、CO吸着及びスペクトルの測定条件はすべて同一であり、上記の違いは硫化圧力の違いに起因すると考えられる。さらに、DRIFTスペクトルの面積強度は硫化圧力の増加に伴い徐々に減少した。この様子を図6.4に示した。これらの結果から、Co-Mo/ Al_2O_3 に高圧($\geq 1.1\text{MPa}$)で硫化を施すことにより、配位不飽和サイトの数が減少し、その分布も変化すると推定される。

6.3.2 高圧硫化Mo/ Al_2O_3 及びCo/ Al_2O_3 に吸着したCOのDRIFTスペクトル

本章では次に、高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 に吸着したCOのIRバンドを帰属するため、単味の触媒について検討した。

図6.5にMo/ Al_2O_3 に0.1~3.1MPaで硫化を施した時のDRIFTスペクトルを示す。0.1MPaで硫化したMo/ Al_2O_3 のスペクトルは 2120 及び 2030cm^{-1} にIRバンドを示すが、前者のバンドの波数は既報²⁰⁾⁻²⁵⁾のそれと一致した。一方、はじめに述べたように 2100cm^{-1} 以下の波数にバンドが現れると報告しているのはMullerら²⁵⁾だけである。彼らがCO吸着及びIR測定を液体窒素温度で行っていることを考慮すると、本研究で得られた 2030cm^{-1} のバンドはMullerらの見出した 2060cm^{-1} のショルダーに相当すると考えられる。但し、彼らはこのバンドを MoS_2 類似構造のコナーサイトに吸着したCOと推定したが、本研究で得られた結果からこの推定の妥当性を検討することはできなかった。次に、高圧で硫化した時のスペクトルを見ると、3.1MPaで硫化した時のスペクトルは他のスペクトルと著しく様子が異なるこ

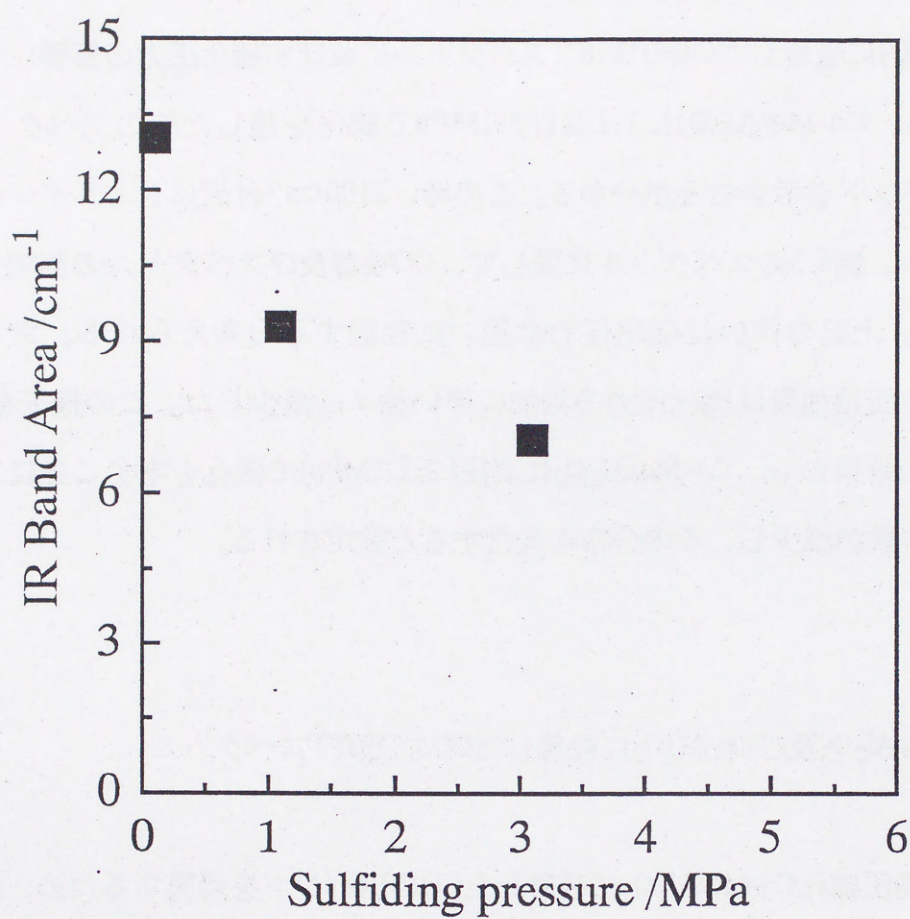


Fig. 6.4 IR band area of CO adsorbed on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

とが分かる。すなわち、0.1及び1.1MPaで硫化した時のスペクトルでは 2120cm^{-1} のバンドの強度が最も強いが、3.1MPaで硫化した時のスペクトルではこの波数にショルダーを確認できる程度であり、代わりに 2080cm^{-1} にバンドが現れている。一方、 2030cm^{-1} のバンドの強度に違いは見られない。これは、0.1～3.1MPaで硫化した時のスペクトルが3本のバンドで構成されており、3.1MPaで硫化した時のスペクトルでは0.1或いは1.1MPaの時のそれとバンドの相対強度が著しく異なることを示唆している。第3章では、硫化 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のMo K-edge EXAFSと吸着NOのDRIFTスペクトルの比較から、高圧硫化によりMo周囲の平均的な微細構造は変化しないが、Moの配位不飽和構造は変化する可能性を指摘した。DRIFTスペクトルに変化が現れる硫化圧力に違いがあるものの、COをプローブとした測定からも高圧硫化により $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面が変化することが支持される。

図6.6に $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に0.1～3.1MPaで硫化を施した時の吸着COのDRIFTスペクトルを示す。0.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは、 2060cm^{-1} にIRバンドを示すが、バンドの波数は既報のそれと一致した^{21), 23), 24)}。1.1及び3.1MPaで硫化した時のスペクトルは、0.1MPaの時と比較してバンドの波数が約 10cm^{-1} 低波数側にシフトしているが、スペクトルの形状に顕著な違いは見られない。

6.3.3 硫化 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に吸着したCOのIRバンドの帰属

以上に述べたように、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に高圧で硫化を施すことにより配位不飽和サイトの分布が変化すると推定される。ここでは、単味の触媒のスペクトルとの比較から硫化 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のIRバンドを帰属し、これに基づき高圧硫化により誘起される配位不飽和サイトの分布の変化を検討した。

図6.7に $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を0.1MPaで硫化を施した時の吸着COのDRIFTスペクトルを示す。この図から、先ず硫化 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の 2060cm^{-1} のIRバンドは $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の 2060cm^{-1} のバンドに相当することが分かる。また、 2100cm^{-1} 付近のショルダーは $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の高波数側のバンドに相当する。以下、高波数側のバンドをMoサイトバンド、低波数側のバンドをCoサイトバンドと呼ぶ。同様に、高圧で硫化した時のスペクトルに

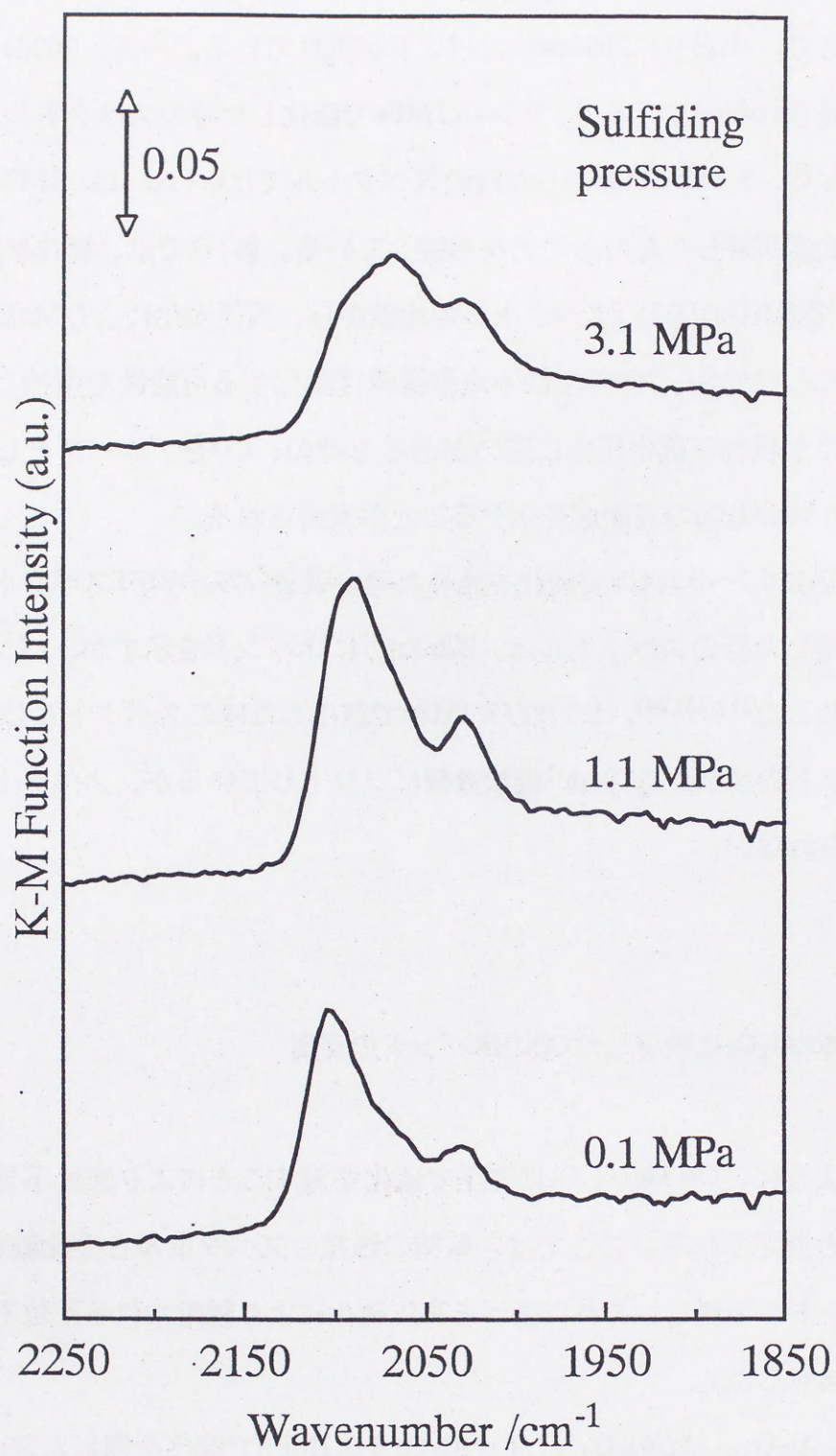


Fig. 6.5 DRIFT spectra of CO adsorbed on Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

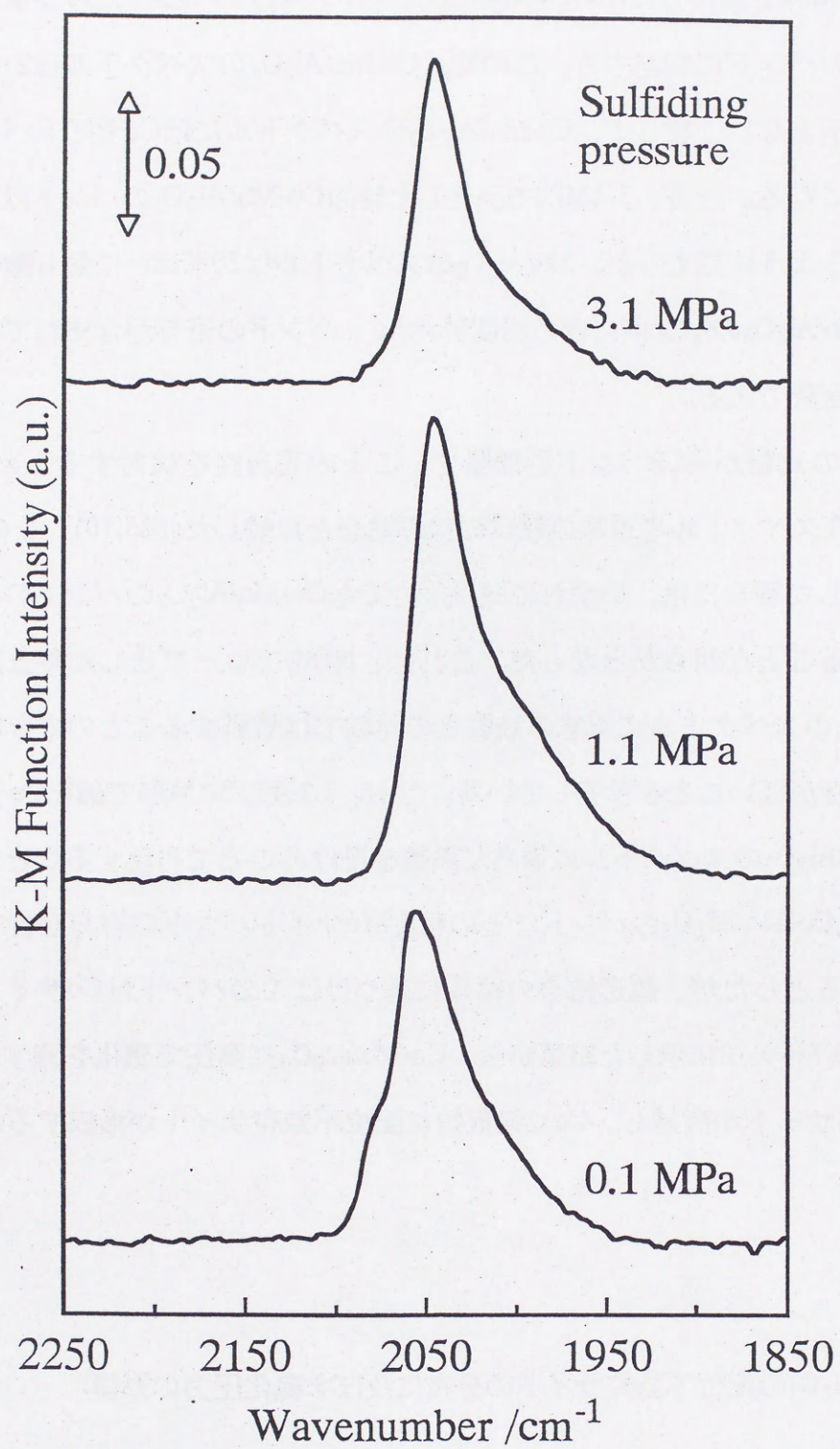


Fig. 6.6 DRIFT spectra of CO adsorbed on Co/Al₂O₃ sulfided at high pressure

についても検討した。図6.8及び6.9に、それぞれ硫化圧力を1.1及び3.1MPaとした時の結果を示す。まず1.1MPaで硫化したCo-Mo/Al₂O₃のスペクトルは2060cm⁻¹にバンドを示すが、これはCo/Al₂O₃のバンドに相当する。この時、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルは2100cm⁻¹付近にショルダーを示さない。従って、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルにはCoサイトバンドのみが現れていることになる。一方、3.1MPaで硫化した時のCo-Mo/Al₂O₃のバンドはCo/Al₂O₃のバンドに相当するよう見えるが、Mo/Al₂O₃のスペクトルは2080cm⁻¹に最も強いバンドを示すため、Co-Mo/Al₂O₃のバンドにどの程度Moサイトバンドの寄与が含まれているのかを判断することは困難である。

単味の触媒との比較からIRバンドを帰属することの妥当性を検討するため、硫化Co-Mo/Al₂O₃のDRIFTスペクトルを単味の触媒の線形結合と比較した(図6.10)。その結果、0.1～3.1MPaで硫化した場合には、いずれの硫化圧力でもCo-Mo/Al₂O₃のバンドの強度を線形結合で再現できることが明らかとなった。これは、NOをプローブとした時とは異なり、硫化Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルに単味の触媒との比較では帰属することのできないバンドを仮定する必然性がないことを示唆している。なお、1.1及び3.1MPaで硫化Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルはCo/Al₂O₃のスペクトルに適切な係数を掛けることで再現することができた。図6.9では、硫化Co-Mo/Al₂O₃のバンドにどの程度Moサイトバンドの寄与が含まれているのかは不明であるとしたが、線形結合の結果に基づけばこのバンドはCoサイトバンドに帰属される。図6.7～6.10に示した結果から、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことによりMoの配位不飽和サイトが消滅し、Coに選択的に配位不飽和サイトが形成すると推定される。

6.3.4 Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響

以上に述べた硫化圧力の影響をさらに詳細に検討するためまず、Co-Mo/Al₂O₃に0.1～3.1MPaで硫化を施した時のMo及びCoサイトバンドの面積強度を計算した。結果を図6.11に示す。各バンドの面積強度は線形結合の構成成分、すなわちMo/Al₂O₃或いはCo/Al₂O₃のDRIFTスペクトルに適切な係数を掛けたものの面積強度とした。なお、硫化Co-Mo/Al₂O₃

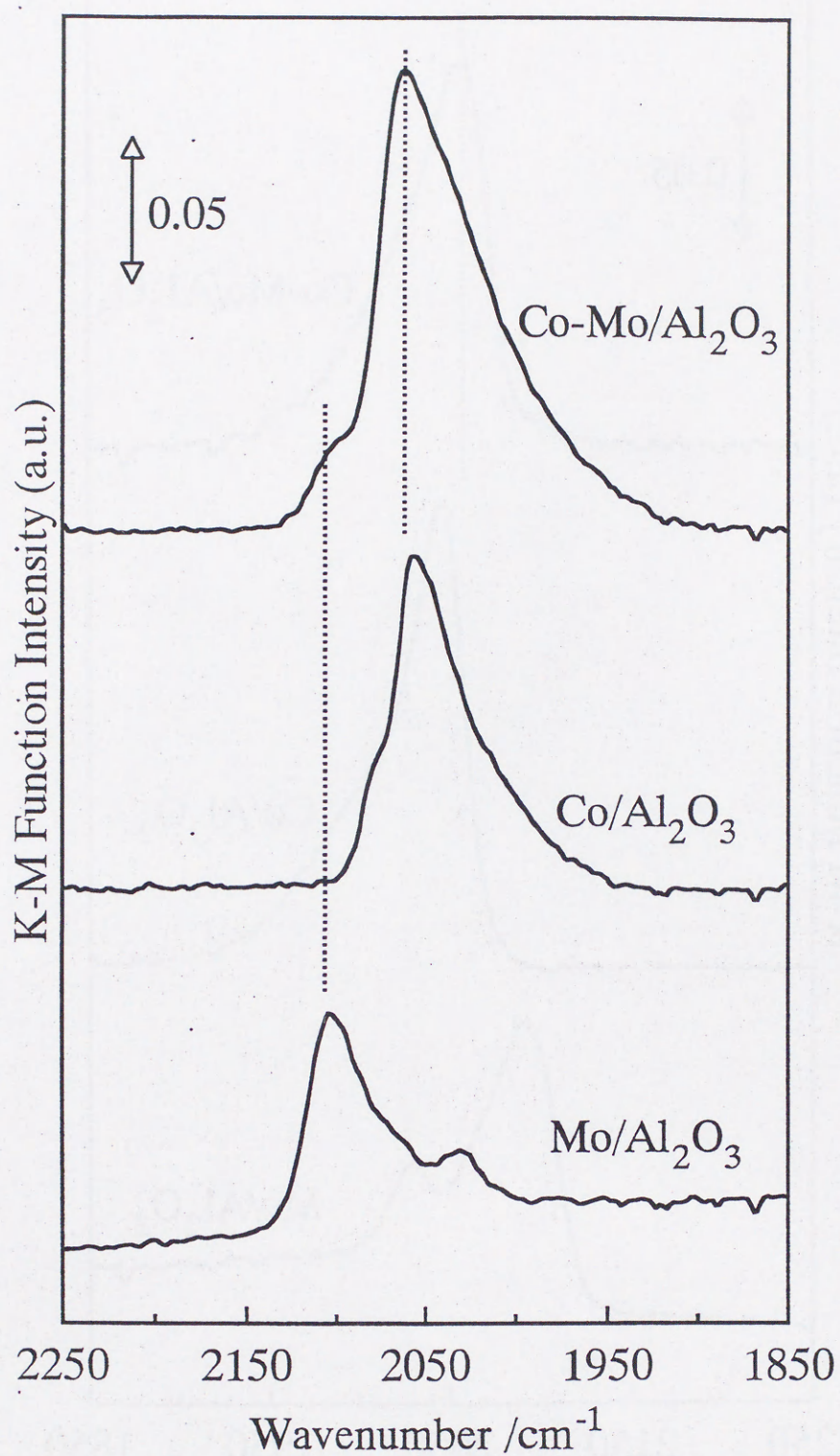


Fig. 6.7 DRIFT spectra of CO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃, sulfided Mo/Al₂O₃, and sulfided Co/Al₂O₃
Sulfiding pressure: 0.1MPa

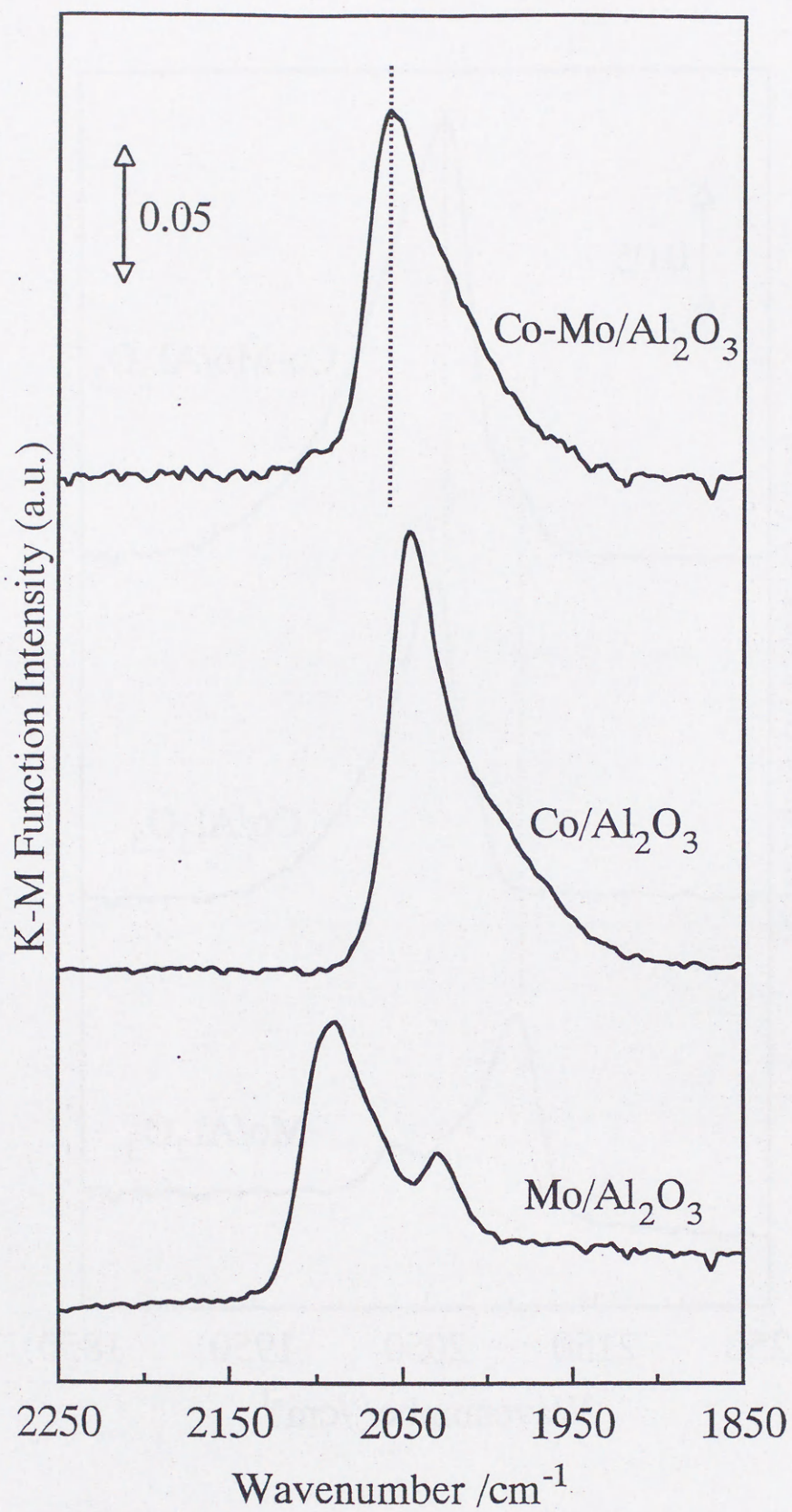


Fig. 6.8 DRIFT spectra of CO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃, sulfided Mo/Al₂O₃, and sulfided Co/Al₂O₃
Sulfiding pressure: 1.1MPa

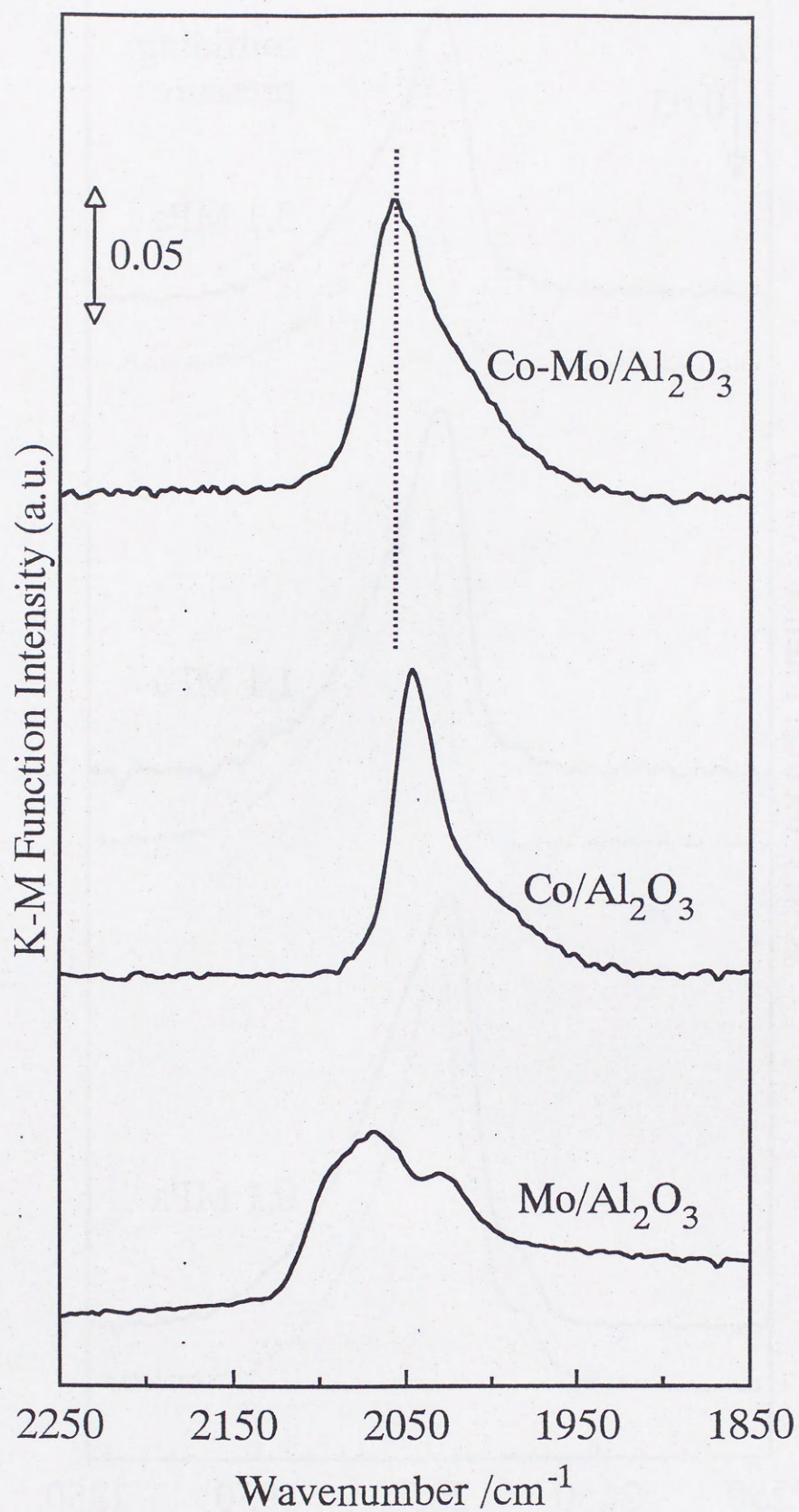


Fig. 6.9 DRIFT spectra of CO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃, sulfided Mo/Al₂O₃, and sulfided Co/Al₂O₃
Sulfiding pressure: 3.1MPa

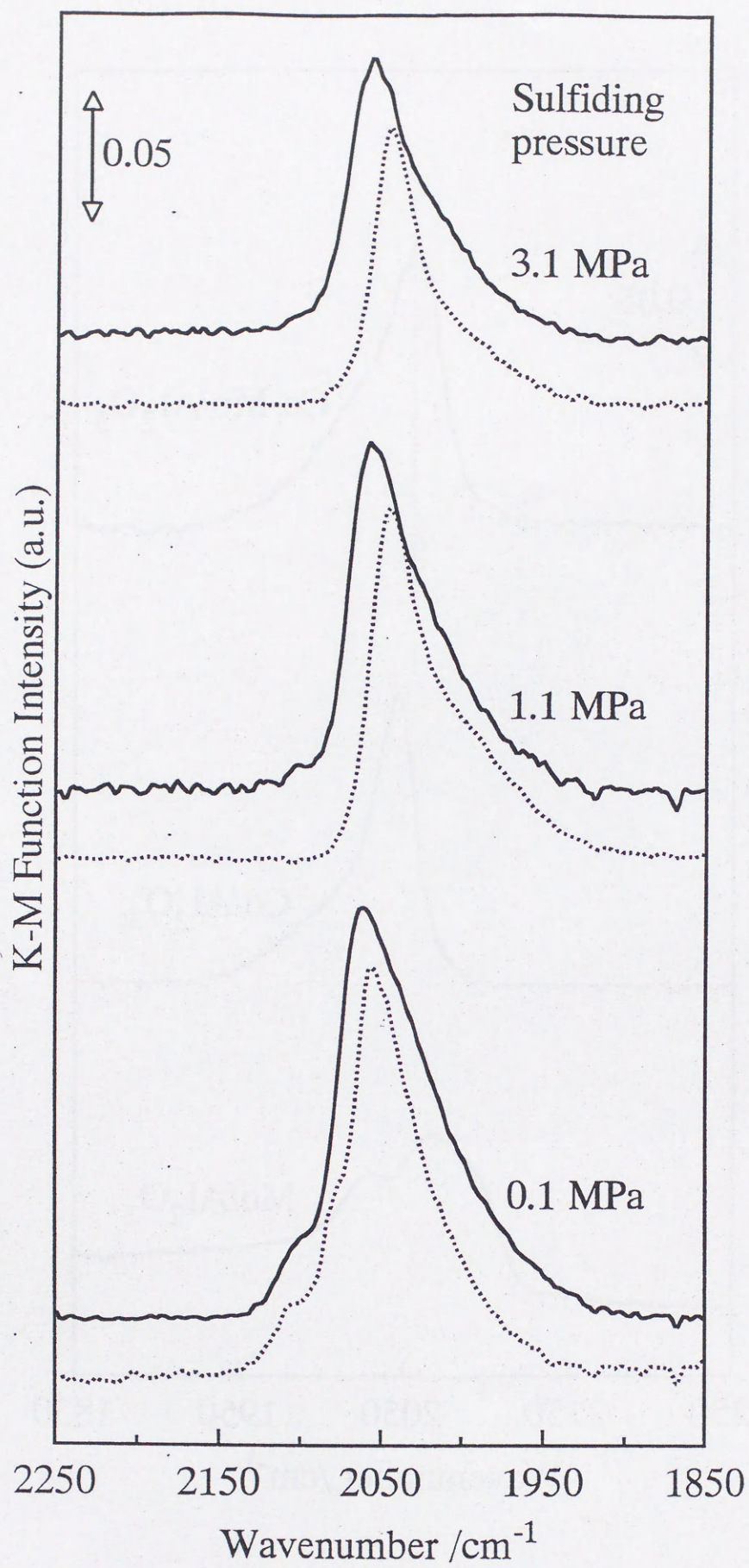


Fig. 6.10 DRIFT spectra of CO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al₂O₃(—), and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃(.....)

のスペクトルから線形結合を差し引くと必ず残差が現れる。図6.11には、この残差の面積強度も併せて示した。この図から、Mo及びCoサイトバンドの面積強度は硫化圧力の増加に伴い減少することが分かる。特に、硫化圧力が1.1MPa以上ではMoサイトバンドは消滅し、Coサイトバンドのみが現れる。この時、残差の面積強度も減少する傾向を示した。図6.12に、各バンドの面積強度を硫化Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルの面積強度で規格化した結果を示す。この図から、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことによりMoサイトバンドが消滅し、結果的にCoサイトバンドの占める割合が増加することが分かる。これは、6.3.3で述べたことと一致する。

ここで、図6.11及び6.12を第5章、図5.9及び5.10と比較する。先ず、NOをプローブとした場合にはCo-Mo複合サイトの形成が示唆された。これは、硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルが単味の触媒の線形結合で表現できないことに基づく。一方、COをプローブとした場合には硫化Co-Mo/Al₂O₃のDRIFTスペクトルを単味の触媒の線形結合で再現することができる(図6.10)。つまり、COをプローブとした場合にはCo-Mo複合サイトの形成を積極的に支持する結果を得ることはできなかった。但し、そのスペクトルをよく見ると、Coサイトバンドの強度が圧倒的に強く、CoとMoが共存することによって特殊な状態におかれていることは確かである。そこで、Co-Mo複合サイトがMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定されたことを考慮し、図5.9及び5.10をCo側の配位不飽和サイト及びMoの配位不飽和サイトに分類して図6.11及び6.12と比較した。ここで、Co側の配位不飽和サイトとはCoの配位不飽和サイト及びCo-Mo複合サイトを併せたものを指す。この場合、いずれの配位不飽和サイトの数も高圧硫化により減少することになるが、特にMoの配位不飽和サイトの減少の程度が著しい(図5.9)。これは、図6.11に示した傾向とよく一致する。さらに、高圧硫化によりCo側の配位不飽和サイトが形成する割合は増加し、Moの配位不飽和サイトが形成する割合は減少するが(図5.10)、この傾向も図6.12に示したものと定性的に同じである。

このように、Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響に関してNOをプローブとした時とCOをプローブとした時とで定性的に同じ結果が得られることが明らかとなった。このことから、本章で得られた結果は第3～5章までの推定事項を支持するものと考えられる。

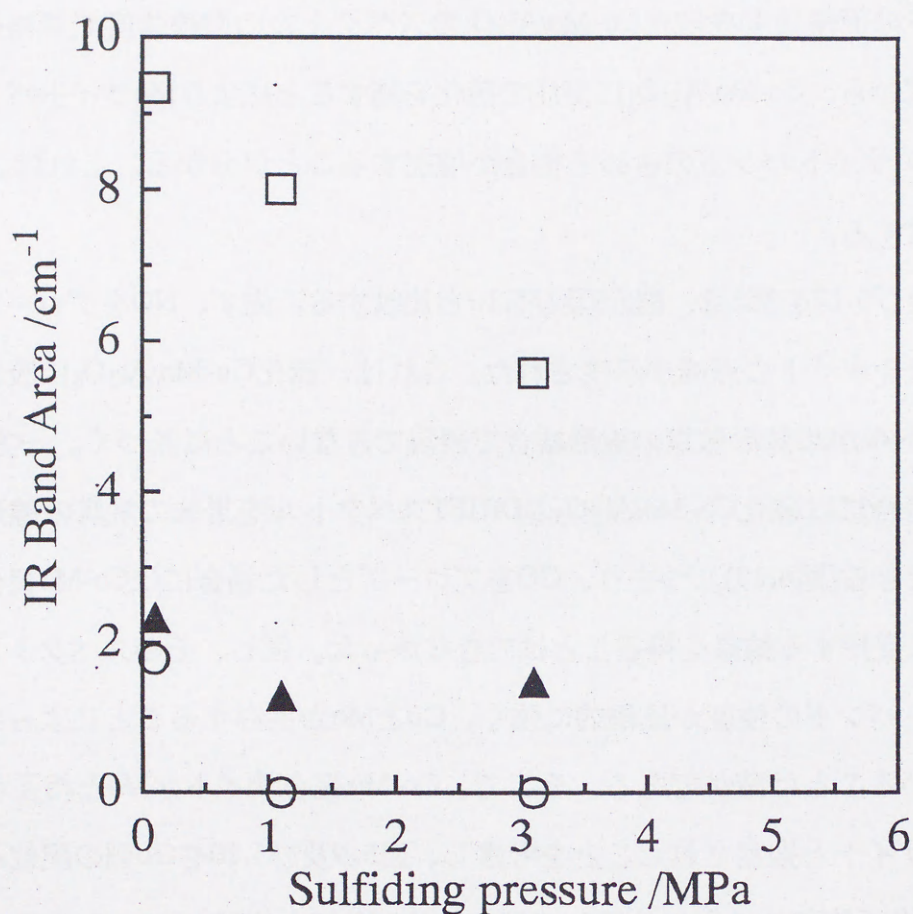


Fig.6.11 Distribution of the coordinatively unsaturated sites on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

○: the bands of carbonyl species adsorbed on CUS of Mo, □: the band of carbonyl species adsorbed on CUS of Co, and ▲: the difference between the spectra on Co-Mo/Al₂O₃ and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃

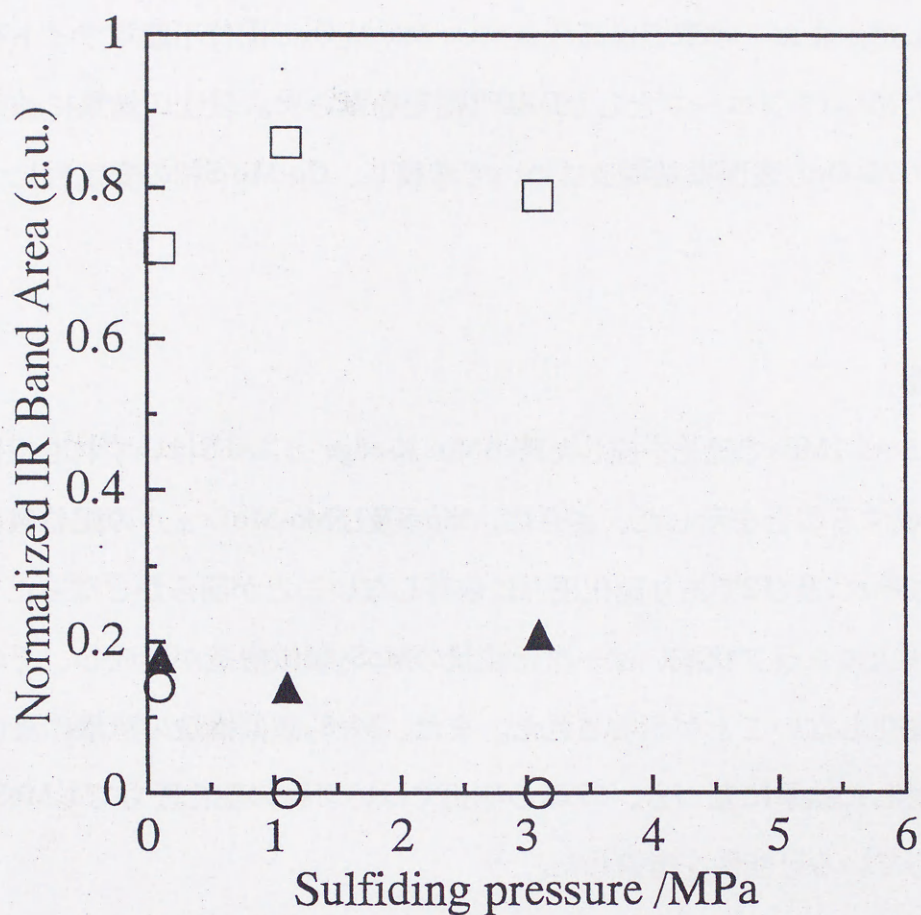


Fig. 6.12 Formation ratio of the coordinatively unsaturated sites on Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

○: the bands of carbonyl species adsorbed on CUS of Mo, □: the band of carbonyl species adsorbed on CUS of Co, and ▲: the difference between the spectra on Co-Mo/Al₂O₃ and the linear combination of those on Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃

6.3.5 高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造

本研究では、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を明らかにするため、第2章ではMo周囲の微細構造をEXAFSにより検討し、第3～5章ではNOをプローブとして配位不飽和サイトの分布を検討した。また、本章では高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを別の角度から検討するためCOをプローブとしたDRIFT測定を試みた。以上の結果に基づき、以下高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造について考察し、Co-Mo-S相の安定性について検討する。

Mo周囲の微細構造

Co-Mo/Al₂O₃に0.1～5.1MPaで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSはいずれも担体上にMoS₂類似構造が形成することを示した。さらに、Mo-S及びMo-Moシェルの配位数は上記の圧力範囲で、それぞれ5及び2であり硫化圧力に依存しないことが明らかとなった。これらの結果から、担体上にスラブ状或いは一次元鎖状のMoS₂類似構造が形成し、その形態は高圧硫化により変化しないことが示唆された。また、MoS₂類似構造の形態に及ぼす硫化温度の影響を検討した結果に基づき、673Kの硫化ではいずれの硫化圧力でもMoS₂類似構造は担体と結合している可能性を指摘した。

スラブ状のMoS₂類似構造では、クラスターサイズ及び担体との結合の仕方に興味を持たれるが、本研究で得られた結果からこれらについて明確な知見を得ることは困難である。また、従来の研究においても上記の点に関して統一的な見解は得られていない。このため、クラスターサイズに関してはTopsøeら^{29),30)}の見解(10～20 Å程度)、担体との結合に関してはDiemannら³¹⁾の見解(MoS₂(1100)面のモリブデンカチオンがγ-Al₂O₃(110)面の酸素アニオンと結合)に基づき検討を進める。

配位不飽和サイトの分布

NOをプローブとして、Co-Mo/Al₂O₃に0.1～5.1MPaで硫化を施した時の配位不飽和サイトを検討した結果、いずれの硫化圧力でも単味の触媒上には形成しない未知の配位不飽和サイト(Co-Mo複合サイト)が形成することが示唆された。物理混合物及びCo/Moモル比を

変えた触媒に関する検討結果に基づき、これをMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定した。さらに、Co-Mo複合サイトの数は硫化圧力によらず一定であることが示唆された。一方、常圧硫化Co-Mo/Al₂O₃ではCo-Mo複合サイトに加えてMo及びCoの配位不飽和サイトが形成するが、これらの数は高圧硫化により減少することが示唆された。特に、Moの配位不飽和サイトの減少は著しく、結果的にCo-Mo複合サイト及びCoの配位不飽和サイトの形成する割合が増加した。

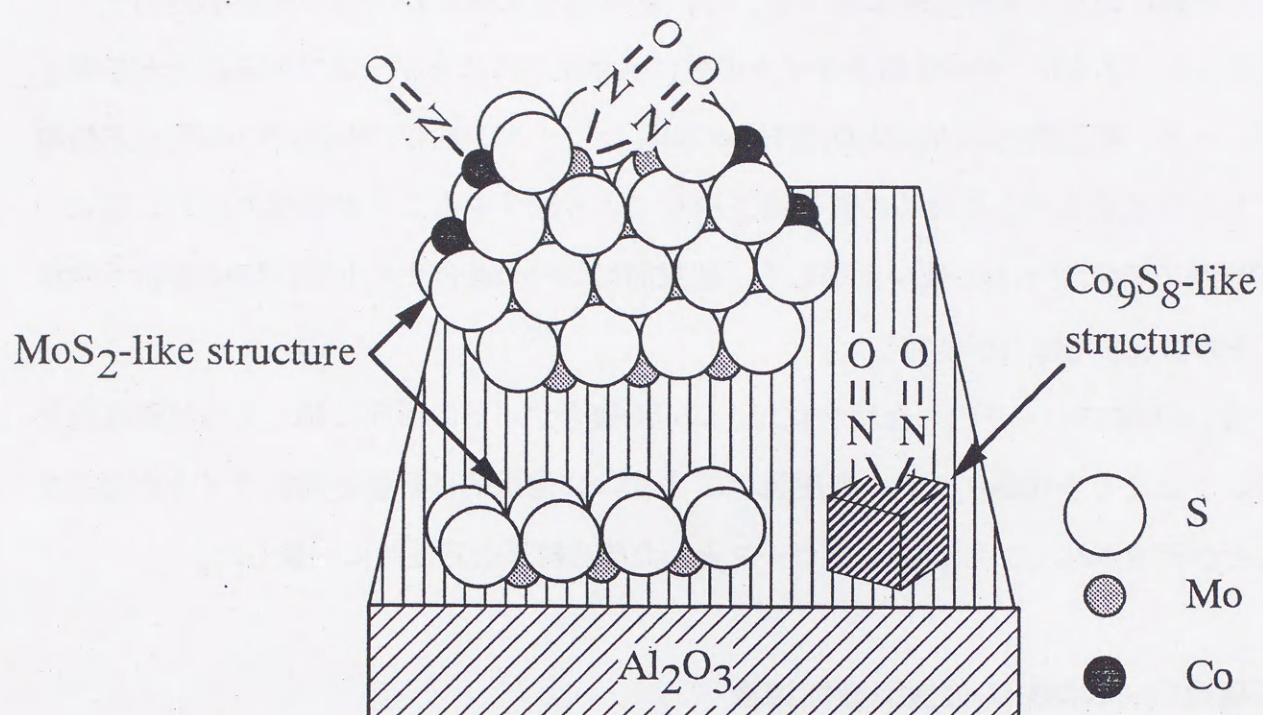
一方、COをプローブとした場合には、Co-Mo複合サイトの形成に関しては明確な知見を得ることはできなかったが、高圧硫化によりCoに選択的に配位不飽和サイトが形成することが示唆され、これはNOをプローブとした時の結果と定性的に一致した。

高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造

以上に述べた結果に基づけば、Co-Mo複合サイトはMoS₂類似構造の近傍に位置したCoに配位不飽和サイトが形成したものと推定される。特に、Co/Moモル比を変えた触媒ではMoの配位不飽和サイトの減少に伴いCo-Mo複合サイトが形成することから(図5.6)、CoがMoS₂類似構造のエッジを塞ぐ形で配位していると推測される。詳細なCoの位置及びCoの凝集状態に関しては明らかではないが、これは少なくともCo-Mo-S相の形成で矛盾なく説明することができる。さらに、図1.3(Co/Moモル比を変えた触媒のHDS活性、硫化の条件は図5.6と同じ)と図5.6を比較すると、Co-Mo複合サイトの形成がHDS活性の増加に対応していることが分かる。従って、HDS活性との相関においてもCo-Mo-S modelと矛盾しない。これらの理由から、本研究ではCo-Mo複合サイトをCo-Mo-S相のCo、すなわちMoS₂類似構造の(10 $\bar{1}$ 0)面に原子状に分散したCoに帰属した(図6.13)。

Moの配位不飽和サイトはMoS₂類似構造のエッジの硫黄空孔に由来すると推定される。硫化圧力の増加に伴うMoの配位不飽和サイトの減少はCo-Mo複合サイトの増加か、MoS₂類似構造の形態の変化のいずれかで説明することができる。しかし、Co-Mo複合サイトの数は硫化圧力によらず一定であり、またEXAFSで見える限りMoS₂類似構造の形態は高圧硫化により変化しない。ここで硫化Mo/Al₂O₃の結果を見ると、NO或いはCOいずれを用いた場合でも高圧硫化によりIRバンドの面積強度が減少するが、この時やはりEXAFSに変化は現れない。これらの結果を考慮すると高圧硫化によりMoS₂類似構造の形態は変化する

Sulfided at 0.1 MPa



Sulfided at high pressure(1.1 ~ 5.1 MPa)

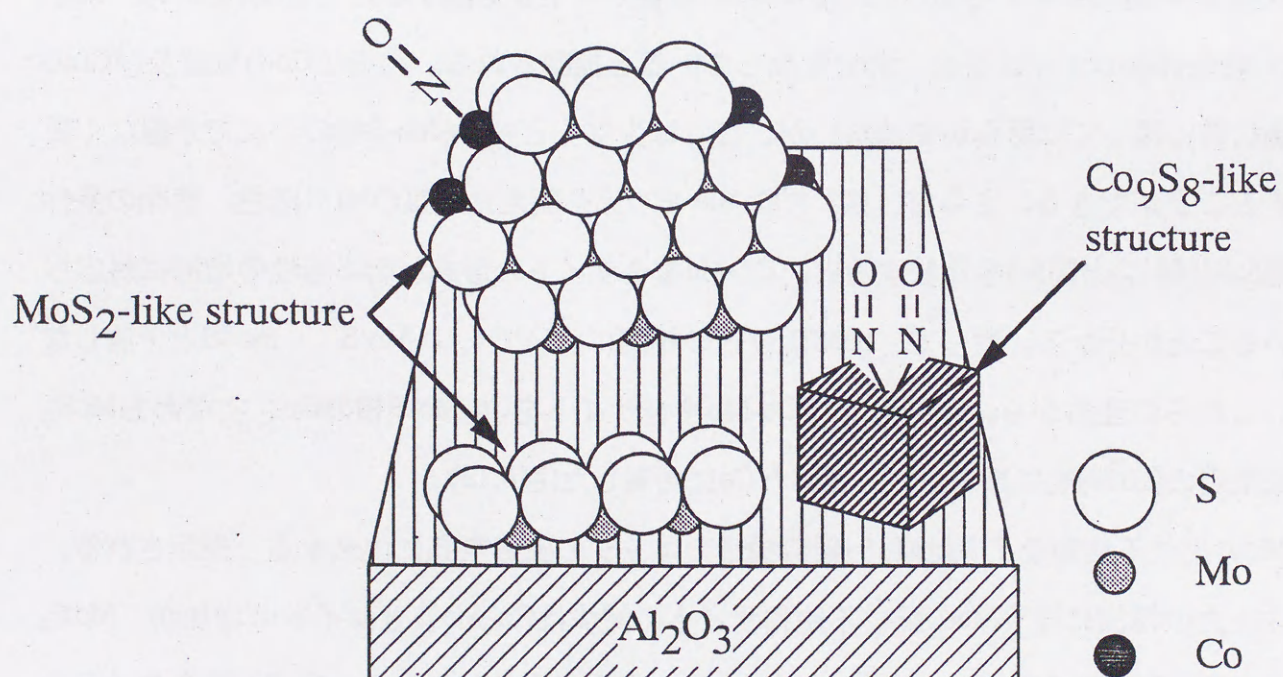


Fig. 6.13 Schematic representation of surface fine structure of Co-Mo/Al₂O₃ sulfided at high pressure

が、EXAFSにはこの変化が反映されないと考えられる。つまり、Moの配位不飽和サイトの減少は表面のMoのSによるブロックか MoS_2 類似構造のクラスターサイズの増加に起因すると推測される。高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の表面微細構造のモデルを図6.13に示した。なお、図6.13はMoの配位不飽和サイトがSにより塞がれる場合について描いてある。

Coの配位不飽和サイトは、これまでの常圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 に関する研究に基づけば、 Co_9S_8 類似構造の配位不飽和サイトに由来すると考えられる。同様のことは硫化Co/ Al_2O_3 についても言えるが、Co/ Al_2O_3 では高圧硫化を施すことにより吸着NOのIRバンドの面積強度が減少する。このことから、Co-Mo/ Al_2O_3 において観察された硫化圧力の増加に伴うCoの配位不飽和サイトの減少は、 Co_9S_8 類似構造のクラスターサイズの増加に起因すると推測される(図6.13)。

高圧反応条件下におけるCo-Mo-S相の安定性

図6.13に示したように、硫化圧力が0.1~5.1MPaの範囲ではCo-Mo-S相のCoの数は硫化圧力によらず一定と考えられる。このことから、高圧の硫化雰囲気においてCo-Mo-S相は形成されると言える。また、高圧で硫化した後2時間高圧で還元してもDRIFTスペクトルに顕著な変化は現れない(図3.10)。これは、Co-Mo-S相が673K、3.1MPaという還元雰囲気にもこの程度の時間曝されても変化しないことを意味する。これらのことは、高圧反応条件(高圧還元雰囲気)でCo-Mo-S相が不安定であるという従来の推定と異なり、高圧のHDS反応にCo-Mo-S modelを適用することの妥当性を裏付けるものである。言い換えれば、本研究で得られた結果はRemote control modelよりもむしろCo-Mo-S modelを支持する。一方、高圧硫化後10時間高圧で還元することによりスペクトルに変化が現れることから、この場合にはCo-Mo-S相が変化する可能性を否定することはできない。但し、この時のスペクトルは物理混合物のそれと明らかに異なることから、長時間高圧の還元雰囲気に曝されてCo-Mo-S相が変化するとしてもその変化は顕著なものではないと予想される。

最後に、本研究で得られた結果とCo-Mo-S modelの根拠となる実験事実を比較すると、本研究で用いた手法の有用性を明確にすることができる。すなわち、TopsøeらはCo-Mo-S相のCoに配位不飽和サイトが形成すると推定したが、これはメスバウアー及び吸着NOのIR測定の結果に基づくものである。しかし、前者に関してはダブルレットの解釈に問題点が

指摘されており、後者に関しては硫化Co-Mo/Al₂O₃上にNOがジニトロシル型で吸着すると仮定してIRスペクトルを解析している点に問題がある。これに対して、本研究では吸着NOのDRIFTという表面に敏感な手法を用い、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にジニトロシル種だけでなく未知のNO吸着種が形成することを明らかにした。そして、後者をCo-Mo複合サイトに吸着したNOと推定したが、Co-Mo複合サイトがCo-Mo-S相のCoに帰属されることは既に述べた通りである。これらの点を考慮すると、本研究で得られた結果はCo-Mo-S相のCoに配位不飽和サイトが形成するという推定に対してより直接的な根拠を与えていると言うことができる。さらに、硫化Co-Mo/Al₂O₃上に未知のNO吸着種が形成して知ることを支持する主な実験事実の1つは、硫化Co-Mo/Al₂O₃のDRIFTスペクトルが単味の触媒の線形結合と明らかに異なることであった。特に、両者の差は高圧硫化時に顕著に現れる。本研究においても、これがNOの吸着状態を検討する必要があると考えた主な理由であった。このことから、本研究ではCo-Mo-S相のCoに配位不飽和サイトが形成することを従来の研究より直接的な事実で示したが、これは高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の*in-situ*キャラクタリゼーションを試みることで初めて得られたものと言える。

6.4 本章のまとめ

本章では、硫化圧力の増加に伴うCo-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイト分布の変化をNOをプローブ法とは異なる角度から検討するため、COをプローブとしてDRIFTスペクトルを測定した。

Co-Mo/Al₂O₃に0.1MPaで硫化を施した時のスペクトルは2060cm⁻¹にIRバンドを、また2100cm⁻¹付近にショルダーバンドを示した。1.1MPa以上の圧力で硫化を施すことにより、ショルダーバンドは消滅し、2060cm⁻¹のバンドの強度も減少した。このことから、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことにより、配位不飽和サイトの数が減少するとともにその分布が変化すると推定された。

硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を検討するため、硫化Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを単味の触媒との比較から帰属した。その結果、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことにより、Moサイトバンドは消滅し、Coサイトバンドのみが現れることが明らかとなった。IRバンドの帰属と関連して、硫化Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルを単味の触媒のその線形結合と比較したところ、硫化Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルは線形結合で再現できることが示された。特に、高圧で硫化を施した場合にはCo/Al₂O₃のスペクトルのみで再現することができた。

線形結合による解析の結果をもとに、硫化圧力の増加に伴うCo-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布の変化を検討した。その結果、先ず高圧硫化によりMo及びCoの配位不飽和サイトの数は減少することが示された。特に、Moの配位不飽和サイトは高圧硫化により消滅し、結果的にCoに選択的に配位不飽和サイトが形成することが明らかとなった。NOをプローブとした場合にはCo-Mo複合サイトの形成が示唆されたが、COを用いた場合にはこのものの形成を明確に示すことはできなかった。しかし、Co-Mo複合サイトがMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定されたことを考慮すると、両方で定性的に同じ結果が得られることが分かった。このことから、本章で得られた結果はNOをプローブとした時の推定事項を支持すると考えられる。

第2～6章までの結果を考慮すると、Co-Mo複合サイトはCo-Mo-S相のCoに帰属される。

Co-Mo複合サイトの数は0.1~5.1MPaの範囲で硫化圧力によらず一定であることが示唆されるが、これはCo-Mo-S相が高圧の硫化雰囲気中で形成されることを意味する。さらに、高圧硫化後の高圧還元の影響を考慮すると、Co-Mo-S相は高圧の還元雰囲気に2時間曝された程度では変化しないと言える。これらは、高圧反応条件(高圧還元雰囲気)でCo-Mo-S相が不安定であるという従来の推定と異なり、高圧のHDS反応にCo-Mo-S modelを適用することの妥当性を裏付けるものである。すなわち、本研究で得られた結果はRemote control modelよりもむしろCo-Mo-S modelを支持する。

引用文献

- 1) W. S. Millman, W. K. Hall, *J. Catal.*, **59**, 311 (1979).
- 2) A. Kazusaka, R. F. Howe, *J. Catal.*, **63**, 447 (1980).
- 3) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 4) Y. Okamoto, Y. Katoh, Y. Mori, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.*, **70**, 445 (1981).
- 5) Y. Okamoto, A. Maczawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **120**, 29 (1989).
- 6) N. Sheppard, T. T. Nguyen, *Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, **5**, 67 (1987).
- 7) K. Tamaru, "CATALYSIS, Science and Technology", vol.9, ed by J. R. A. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin (1991) p.87.
- 8) G. L. Haller, "CATALYSIS, Science and Technology", vol.9, ed by J. R. A. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin (1991) p.131.
- 9) D. A. Mantell, K. Kunimori, S. B. Ryali, G. L. Haller, J. B. Fenn, *Surf. Sci.*, **172**, 281 (1986)
- 10) G. W. Coulston, G. L. Haller, *J. Chem. Phys.*, **95**(5), 6932 (1991).
- 11) K. Kunimori, G. L. Haller, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2450 (1992).
- 12) 国森公夫, 表面化学, **16**(9), 571 (1995).
- 13) T. Mastushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K. Tabayashi, *J. Chem. Phys.*, **97**(4), 2783 (1992).
- 14) 松島龍夫, 大野佑一, 真空, **36**(10), 778 (1993).
- 15) T. Mastushima, K. Shoubatake, Y. Ohno, *Surf. Sci.*, **283**, 101 (1993).
- 16) S. Nishiyama, H. Yanagi, H. Nakayama, S. Tsuruya, M Masai, *Appl. Catal.*, **47**, 25 (1989).
- 17) S. Nishiyama, M. Akemoto, I. Yamamoto, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Chem. Faraday Trans.*, **88**, 3483 (1992).
- 18) M. J. Kappers, J. T. Miller, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3227 (1996).
- 19) M. C. Kung, H. H. Kung, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**(3), 425 (1985).
- 20) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1615 (1982).

- 21) J. Bachelier, J. C. Duchet, D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1301 (1981).
- 22) M. I. Zaki, B. Vielhaber, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3176 (1986).
- 23) F. Mauge, J. C. Lavalley, *J. Catal.*, **137**, 69 (1992).
- 24) X. Qin, G. Xiexian, R. Prada Silvy, P. Grange, B. Delmon, *Proc. 9th Int. Cong. Catalysis*, The Chemical Institute of Canada, Calgary, vol.1 (1988) p.66.
- 25) B. Muller, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9028 (1993)
- 26) Z. Shuxian, W. K. Hall, G. Ertl, H. Knozinger, *J. Catal.*, **108**, 167 (1986).
- 27) H. M. Heise, "*Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications*", ed by B. Schrader, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995) p.25.
- 28) S. F. Parker, A. Amorelli, Y. D. Amos, C. Hughes, N. Porter, J. R. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**(3), 517 (1995).
- 29) B. S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3868 (1981).
- 30) B. S. Clausen, H. Topsøe, F. E. Massoth, "*CATALYSIS, Science and Technology*", vol.11, ed by J. A. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin (1996) p.1.
- 31) E. Diemann, Th. Weber, A. Muller, *J. Catal.*, **148**, 288 (1994).

第7章 総括

現在、燃料油をはじめとした石油中の硫黄分は硫化Co-Mo/Al₂O₃触媒を用いた水素化脱硫(HDS)反応により除去されているが、硫黄分の大幅な低減化の要請に応えるためにはHDS触媒の高活性化が必要である。特に、本触媒ではCoが顕著な助触媒効果を示すことが経験的に知られており、この効果の発現機構を明らかにし、これを触媒調製に反映させていくことが不可欠と考えられる。しかし、これまでのところCoの助触媒効果と硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造の関連は明確になっていない。本研究は、高圧硫化(≦8.1MPa)Co-Mo/Al₂O₃の*in-situ* Mo K-edge EXAFS及び吸着NO(CO)のDRIFT測定の結果に基づき、Coの助触媒効果と表面微細構造の関連を検討したものである。本論文の内容を以下にまとめる。

第1章

本論文の緒言として、工業的背景及び既往の研究の問題点を明らかにし、これに基づき本研究の目的ならびに意義を述べた。

近年の環境破壊の危機的な状況を反映して、燃料油中の硫黄分を低減することが強く要請されている。例えば、日本では軽油中の硫黄分を1997年から0.05wt%以下とすることが定められており(深度脱硫)、高活性なHDS触媒の開発が必要とされている。硫化Co-Mo/Al₂O₃に関しては、CoとMoが共存することによりHDS活性が飛躍的に向上することが経験的に知られている(Coの助触媒効果)。深度脱硫に対応した触媒を開発するためにはこの効果の発現機構を解明し、これを触媒調製に反映させることが重要である。

しかし、現状ではCoの助触媒効果を説明するためのモデルはCo-Mo-S modelか、或いはRemote control modelであり、両者で助触媒効果に対する考え方は根本的に異なる。このため、触媒調製の基本的な方針すら明確ではない。このような状況はCo-Mo-S相が高圧の還元雰囲気では不安定であると推定されていることと関連するが、この推定は不十分な実験

手法により得られた結果に基づくものであり、その妥当性には疑問が残る。すなわち、高圧反応条件下におけるCo-Mo-S相の安定性を検討するためには、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を明らかにする必要があるが、これまでに高圧硫化触媒の表面微細構造を検討した例は報告されていない。高活性なHDS触媒を調製するための手法を探索する上で基礎となる知見を提示するという観点から、高圧反応条件下におけるCo-Mo-S相の安定性を明らかにすることは意義のあることと考えられる。

第2章

Co-Mo-S相の構造は、MoS₂類似構造のエッジにCoが配位したものと推定されている。このため、MoS₂類似構造の形態、特にクラスターサイズはCo-Mo-S相の形成に影響を及ぼすと考えられる。本章では高圧硫化(≥ 1.1 MPa)により形成するMoS₂類似構造の形態を明らかにするため、Co-Mo/Al₂O₃に0.1~5.1MPaで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定した。その結果、上記の硫化圧力の範囲でMoS₂類似の構造が形成すること、Mo-S及びMo-Moシェルの配位数はいずれも硫化圧力によらず一定であることを明らかにした。MoS₂類似構造としてスラブ構造或いは一次元鎖構造を仮定すると、前者では高圧硫化によりクラスターサイズが変化しないこと、また後者では高圧硫化によっても一次元鎖構造が保持されていることが示された。

硫化圧力の影響と対比する目的で、Co-Mo/Al₂O₃に573~773Kで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定した(硫化圧力: 0.1MPa)。上記の硫化温度の範囲で、硫化温度の増加に伴いMo-S及びMo-Moシェルの配位数は単調に増加し、硫化温度を変えることでMoS₂類似構造の形態が変化することが推定された。従来の研究結果を考慮すると、低温硫化と高温硫化とでMo-O-Al結合の受ける影響が異なり、これがMoS₂類似構造の形態の違いとして現れることが推測された。この考えにもとづき、常圧硫化と高圧硫化とではMo-O-Al結合に及ぼす影響にほとんど違いがないため、高圧硫化によってもMoS₂類似構造の形態が変化しない可能性を指摘した。

本章ではさらに、MoS₂類似構造の形態に及ぼすCo添加の影響を検討するため、Mo/Al₂O₃に0.1、3.1及び5.1MPaで硫化を施した時のMo K-edge EXAFSを測定した。そして、

上記の硫化圧力の範囲で MoS_2 類似構造が形成すること、Mo-Moシェルの配位数はCo-Mo/ Al_2O_3 とMo/ Al_2O_3 とで違いがないことを明らかにした。

第3章

第2章では、Mo周囲の微細構造に注目すると、Co-Mo-S相の形成は高圧硫化により影響を受けないことが示唆された。しかし、EXAFSからはMoに隣接した配位不飽和なCo(Co-Mo-S相のCo)の形成は示されていない。このようなサイトの形成を検討するためには、表面に敏感な手法を用いる必要がある。このため、本章ではNOをプローブとして、高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の配位不飽和サイトを検討した。

吸着NOのDRIFT測定から、Co-Mo/ Al_2O_3 に高圧硫化($\geq 1.1\text{MPa}$)を施した時の配位不飽和サイトの分布は、常圧硫化の時のそれと明らかに異なることが示された。すなわち、Co-Mo/ Al_2O_3 に常圧で硫化を施した時のスペクトルは、1850、1790及び1700 cm^{-1} にIRバンドを示すが、高圧硫化を施すことにより1700 cm^{-1} のバンドは消滅した。この時、Co-Mo/ Al_2O_3 の配位不飽和度は約30%減少することがNO吸着量測定から示された。第2章で述べたMo K-edge EXAFSの結果と併せると、高圧硫化によりCo-Mo/ Al_2O_3 のMo周囲の平均的な微細構造は変化しないが表面は変化することが示唆された。さらに、高圧硫化により形成する配位不飽和サイトの分布は、短時間高圧の還元雰囲気曝露に曝された程度では安定であり、長時間高圧の還元雰囲気曝露の場合にはじめて変化することが示唆された。以上の点に加えて、高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 の配位不飽和サイトに関する知見を得るためには高圧硫化と*in-situ*測定が共に必須であることを示した。

高圧硫化Co-Mo/ Al_2O_3 のIRバンドを帰属するため、Co-Mo/ Al_2O_3 のDRIFTスペクトルを単味の触媒のそれと比較した。その結果、硫化圧力の増加に伴うDRIFTスペクトルの変化は、Coの配位不飽和サイトの選択的形成(或いはMoの配位不飽和サイトの選択的消失)と解釈された。

第4章

第3章で述べたIRバンドの帰属は、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にNOがジニトロシル型で吸着することを前提としている。しかし、硫化Co-Mo/Al₂O₃上のNOの吸着状態はこれまでに検討されていない。本章では、硫化圧力の増加に伴うCo-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトの分布の変化を詳細に検討するため、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃上でのNOの吸着状態を検討した。

まず、Co-Mo/Al₂O₃に1.1MPaで硫化を施した時の吸着NOのDRIFTスペクトルを単味の触媒のその線形結合と比較したところ、Co-Mo/Al₂O₃の1790 cm⁻¹のバンドの強度を線形結合で表現できないことが明らかとなった。このことから、Co-Mo/Al₂O₃上にはジニトロシル種に加えて、これとは吸着状態の異なるNO種も形成している可能性が示された。

上記のNO吸着種を分離する目的で、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOの昇温過程におけるDRIFTスペクトルを測定した。まず単味の触媒について検討したが、この場合にはいずれも昇温の過程でダブルットバンドの強度が減少した。これは、Mo或いはCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOの脱離と解釈された。一方、硫化Co-Mo/Al₂O₃では303~393Kの範囲でダブルットバンドの強度が減少するが、398及び403Kで1785 cm⁻¹にシングレットバンドが残ることが明らかとなった。さらに、吸着NOの昇温脱離スペクトルは348及び392Kに脱離ピークを示した。これらの結果から、硫化Co-Mo/Al₂O₃上には2種類のNO吸着種が形成することが示唆された。硫化Co-Mo/Al₂O₃のダブルットバンドの波数はCo/Al₂O₃のそれとほぼ一致することから、これはCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOに由来すると推定された。一方、シングレットバンドは単味の触媒との比較では帰属することのできないIRバンドである。このことから、硫化Co-Mo/Al₂O₃上には帰属することのできないNO吸着種も形成することが推定された。

硫化Co-Mo/Al₂O₃に吸着したNOのIRスペクトルに、シングレットバンドが現れることはこれまでに報告されていない。本章で得られた知見は、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にこれまでに同定されていない未知の配位不飽和サイトが形成していることを示唆する。

第5章

本章ではCoとMoが相互作用した配位不飽和サイトという観点からシングレットバンド

の由来を検討し、これに基づき硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を明らかにすることを試みた。

先ず、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の物理混合物に吸着したNOのDRIFTスペクトルは、単味の触媒のその線形結合で再現できることを示した。このことから、物理混合物ではCoとMoの配位不飽和サイトが独立して形成していることが示唆された。さらに、昇温過程における吸着NOのDRIFT測定から、物理混合物のスペクトルにはシングレットバンドが隠れていないことを確認した。これらの結果に基づけば、硫化 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルが線形結合で表現できないのはCoとMoが相互作用した配位不飽和サイト(Co-Mo複合サイト)が形成するためであり、シングレットバンドはCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できることになる。そこで、Co/Moモル比を変えた触媒についてシングレットバンドの面積強度の変化を調べることで、この点をさらに詳しく検討した。その結果、Co/Moモル比が0~0.56mol/molの範囲ではCo/Moモル比の増加に伴いシングレットバンドの面積強度が増加することが示された。これは、シングレットバンドがCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属できることを支持する。これらの結果から、本研究ではシングレットバンドをCo-Mo複合サイトに吸着したNOに帰属した。さらに、Coの添加に伴いCo-Mo複合サイトの数は増加するが、Mo周囲の平均的な微細構造はほとんど変化しないことから(第2章)、Co-Mo複合サイトをMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定した。

この帰属をもとに、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の配位不飽和サイトの分布に及ぼす硫化圧力の影響について検討した。その結果、 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に高圧硫化を施すことによりMo或いはCoの配位不飽和サイトの数は減少するが、Co-Mo複合サイトの数は変化しないことが示唆された。さらに、硫化圧力の増加に伴いMoの配位不飽和サイトの数が著しく減少するため、結果的にCo及びCo-Mo複合サイトの形成する割合が増加することが示唆された。

第6章

NOをプローブとした測定では、昇温の過程で N_2O や NH_3 が生成すること、また吸着により触媒が酸化される可能性が指摘されていることが問題であった。一方、COはカチオン性の配位不飽和サイトに非常に強く吸着することが知られており、COをプローブに用

いることで少なくとも後者の問題点を克服できると考えられる。このため、本章ではCOをプローブとして高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討し、NOを用いた時の結果と比較した。

Co-Mo/Al₂O₃に常圧硫化を施した時の吸着COのDRIFTスペクトルは2060cm⁻¹にIRバンドを、また2100cm⁻¹付近にショルダーバンドを示した。一方、高圧で硫化した時のスペクトルはショルダーバンドを示さず、2060cm⁻¹のバンドの強度も弱いことが明らかとなった。これらのことから、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことにより、配位不飽和サイトの数が減少するとともにその分布が変化することが推定された。

硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を明らかにするため、Co-Mo/Al₂O₃のIRバンドを単味の触媒のスペクトルとの比較から帰属した。その結果、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことにより、Moの配位不飽和サイトに吸着したCOのバンドは消滅し、Coの配位不飽和サイトに吸着したCOのバンドのみが現れることが明らかとなった。さらに、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルを単味の触媒の線形結合と比較したところ、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルは線形結合で再現することができた。線形結合による解析結果をもとに、硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化を検討したところ、高圧硫化によりMo及びCoの配位不飽和サイトの数は減少することが示された。しかし、Moの配位不飽和サイトは高圧硫化により消滅し、結果的にCoの配位不飽和サイトが形成する割合が増加することが明らかとなった。

COをプローブに用いた場合には、Co-Mo/Al₂O₃のスペクトルが単味の触媒の線形結合で再現できることから、NOプローブ法と同じ手法でCo-Mo複合サイトの形成を示すことはできなかった。しかし、Co-Mo複合サイトがMoと相互作用したCoの配位不飽和サイトと推定されることを考慮すると、硫化圧力の増加に伴う配位不飽和サイトの分布の変化に関して、NOプローブ法とCOプローブ法とで定性的に同じ結果が得られることが分かった。すなわち、いずれの場合も高圧硫化によりMoの配位不飽和サイト及びCo側の配位不飽和サイト(NOプローブ法：Coの配位不飽和サイト+Co-Mo複合サイト)の数は減少することが推定された。さらに、Moの配位不飽和サイトの数が減少する程度が大きいため、結果的にCo側の配位不飽和サイトが形成する割合が増加するという点でも両者は一致した。

第2～6章までの結果を考慮すると、Co-Mo複合サイトはCo-Mo-S相のCoに帰属される。

Co-Mo複合サイトの数は0.1~5.1MPaの範囲で硫化圧力によらず一定であることが示唆されるが、これはCo-Mo-S相が高圧の硫化雰囲気中で形成されることを意味する。さらに、高圧硫化後の高圧還元の影響を考慮すると、Co-Mo-S相は高圧の還元雰囲気に短時間曝された程度では変化しないことが示唆される。これらは、高圧反応条件(高圧還元雰囲気)でCo-Mo-S相が不安定であるという従来の推定と異なり、高圧のHDS反応にCo-Mo-S modelを適用することの妥当性を裏付けるものと言える。すなわち、本研究で得られた結果はRemote control modelよりもむしろCo-Mo-S modelを支持する。

本研究で得られた結果を高活性な触媒調製の指針という観点から見ると、以下のことを指摘することができる。すなわち、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にはCo-Mo複合サイトの他にCo単独の配位不飽和サイトが形成しており、全てのCoをHDS反応に有効に利用できているわけではない。これは、Co-Mo/Al₂O₃に未だHDS活性向上の余地があることを意味する。触媒の調製方法(硫化を含む)を工夫することによって、Co-Mo複合サイトを効率よく形成することができれば、Co-Mo/Al₂O₃のHDS活性を向上させることができると考えられる。

第7章

本論文の総括として、第1章から6章までを要約したものである。

謝 辞

本研究は、東北大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 山田研究室において行われたものであります。研究の全期間を通じて御指導、御鞭撻を賜りました山田宗慶 教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり御討論、御助言を賜りました東北大学 反応化学研究所 西山 諒 行 教授、ならびに東北大学大学院 工学研究科 材料化学専攻 宮本明 教授に感謝いたします。

また、EXAFSの測定および解析の御指導を賜りました東北大学 科学計測研究所 宇田川 康夫 教授に深く御礼申し上げます。

さらに、終始有益なる御助言を頂きました小俣光司 助教授、清水健博 助手、また研究の開始時から多くのことをお教え下さった笠原清司氏に感謝いたします。なお、本研究の各部においては、山崎正人氏、望月威夫氏、飯島稔氏、高橋一憲氏、ならびに研究室諸氏の御協力がありました。

最後に、研究関連の仕事を度々お願いいたしました化学系附属ガラス工場、木工場、機械工場の皆様に御礼申し上げます。



